

ХИМИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

**СОЕДИНЕНИЯ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ**

**МОЛИБДАТЫ
ВОЛЬФРАМАТЫ**

СПИСОК



АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Ордена Ленина Институт общей
и неорганической химии им. Н.С. Курнакова

ХИМИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Серия основана в 1983 году

СОЕДИНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

МОЛИБДАТЫ ВОЛЬФРАМАТЫ

Ответственные редакторы
академик И.В. ТАНАНАЕВ
доктор химических наук В.К. ТРУНОВ



Москва "Наука" 1991

А.А.Евдокимов, В.А.Ефремов, В.К.Трунов,
И.А.Клейнман, Б.Ф.Джуринский

Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы/
А.А. Евдокимов, В.А. Ефремов, В.К. Трунов и др.
- М.:Наука, 1991. - 267 с. (Химия редких элементов).
ISBN 5-02-001451-6

В монографии рассмотрены фазовые диаграммы, методы получения, строение и физико-химические свойства молибдатов и вольфраматов редкоземельных элементов. Представлен обзор по физическим свойствам и возможным областям применения соединений.

Табл. 54. Ил. 62. Библиогр.: 965 назв.

The monograph presents the data on phase diagrams, preparative methods, crystal structure and physico-chemical properties of rare earths molybdates and tungstates. Review of physical and appraisal of potential applications the compounds is given.

Редакционная коллегия

академик И.В.Тачанов (главный редактор),
академик Д.А.Буслаев,
чл.-корр. АН СССР Т.Н.Кузнецов,
чл.-корр. АН СССР В.Б.Лазарев,
доктора химических наук Б.Ф.Джуринский,
Л.М.Ковба, В.П.Орловский, Н.Н.Чудинова

Рецензенты:

д.т.н. П.А.Арсеньев и д.х.н. Ф.А.Рождественский

1704000000-109
С 042(02)-91 341-90, II полугодие © Издательство "Наука", 1991 г.

ISBN 5-02-001451-6

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние годы в издательстве "Наука" выходит серия монографий о соединениях редкоземельных элементов. Она посвящена рассмотрению имеющихся в современной литературе данных по фосфатам, ниобатам и танталатам, германатам, сульфатам редкоземельных элементов. Серия преследует цель познакомить широкие круги заинтересованных специалистов с химией редкоземельных элементов и свойствами их оксидных соединений - областью науки, интенсивно развивающейся в настоящее время.

Представляемая монография является естественным продолжением этой серии и рассматривает опубликованные в советской и зарубежной литературе результаты изучения молибдатов и вольфраматов редкоземельных элементов (имеются в виду соединения, образующиеся для оксидов молибдена и вольфрама в высшей степени окисления).

В предлагаемой читателю монографии освещаются вопросы, которые не изложены вообще или описаны не полностью в опубликованных ранее изданиях по химии и кристаллохимии молибдатов и вольфраматов. (Мотосоев М.В., Алексеев Ф.П., Луцкы В.И. Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем. Новосибирск: Наука, 1978. 320 с.; Мотосоев М.В., Алексеев Ф.П., Бутуханов В.Л. Двойные молибдаты и вольфраматы. Новосибирск: Наука, 1981. 135 с.; Трунов В.К., Ефремов В.А., Великодный Д.А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. Л.: Наука, 1986. 173 с.). Основное отличие представляемой монографии заключается не только в том, что она содержит последние результаты, опубликованные после 1978 г., но и в том (и это самое главное!), что авторы критически рассматривают их и во многих случаях дают свою интерпретацию фактического материала, не ограничиваясь простым его изложением.

Монография состоит из четырех глав, в которых описаны методы синтеза оксидных соединений молибдена и вольфрама и РЗЭ и методы выращивания их монокристаллов (глава 1); двойные системы, компонентами которых являются оксиды молибдена или вольфрама и редкоземельных элементов и соединения, образующиеся в этих двухкомпонентных системах (глава 2); двойные и тройные молибдаты и вольфраматы, образующиеся в тройных и четверных оксидных системах (глава 3). В главе 4 рассмотрены физические свойства этих соединений и их использование как материалов, обладающих важными в практическом отношении характеристиками (пьезо-, сегнетоэлектрическими, лазерными и т.п.).

Подобное построение монографии не только дань традиции, сло-

жившейся в серии "Химия редких элементов". Авторы при написании книги старались последовательно переходить от более простого материала к более сложному с использованием данных, описанных в предыдущих главах.

Глава 1 написана А.А.Евдокимовым и В.А.Ефремовым, глава 2 - В.А.Ефремовым и В.К.Труновым, глава 3 - А.А.Евдокимовым и В.К.Труновым, глава 4 - Б.Ф.Джуринским, А.А.Евдокимовым и И.А.Клейнманом.

В заключение мы хотели поблагодарить всех коллег, принимавших участие в обсуждении изложенного материала.

И.В.Таманов, В.К.Трунов

СИНТЕЗ МОЛИБДАТОВ И ВОЛЬФРАМАТОВ

Наиболее распространенными методами получения безводных (как простых, так и двойных) молибдатов и вольфраматов, содержащих РЗЭ, являются следующие:

- а) твердофазный синтез;
- б) осаждение из водных растворов с последующим отжигом для обезвоживания и кристаллизации двойных солей;
- в) гидротермальный метод;
- г) кристаллизация из раствора в расплаве;
- д) кристаллизация из собственного расплава.

1.1. Твердофазный синтез

В большинстве работ, посвященных исследованию молибдатов и вольфраматов [1-57], использован твердофазный метод синтеза, заключающийся в отжиге при различных температурах тщательно растертых смесей стехиометрических количеств исходных компонентов, которыми в случае простых молибдатов и вольфраматов РЗЭ обычно являются оксиды РЗЭ и оксиды молибдена(VI) либо вольфрама(VI). Редкоземельный компонент может также вноситься в реакцию в виде соответствующего карбоната, нитрата, оксалата или тартрата [39,57], а молибден- или вольфрамсодержащий компонент - в виде парамолибдата или паравольфрамата аммония.

В табл.1.1 представлены экспериментальные условия (температура, продолжительность отжига, исходные компоненты) твердофазного синтеза фаз, образующихся в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-}\text{ЭO}_3$, $\text{M}_2\text{ЭO}_4\text{-}\text{Ln}_2(\text{ЭO}_4)_3$ и др. Из приведенных сведений видно, что для получения молибдатов требуются более низкие температуры, чем для образования вольфраматов. Различные условия твердофазного синтеза объясняются различием в термических свойствах ЭO_3 :

1. WO_3 плавится при 1472°C , а MoO_3 - при 802°C [58].
2. Давление пара над твердым оксидом MoO_3 в диапазоне температур $266\text{-}T_{\text{пл}}$, К выражается зависимостью $\lg P[\text{атм}] = 6,488 - 3191,5/T - 5,531\lg T$, что значительно выше, чем над WO_3 , где $\lg P[\text{атм}] = 3,51 - 4864/T$ (диапазон температур $1000\text{-}T_{\text{пл}}$, К [59]). Поэтому с испарением MoO_3 приходится считаться уже при температурах порядка 500-

Таблица 1.1

Условия твердофазного синтеза молибдатов и вольфраматов РЗЭ

Система, соединение	Состав, мол.% ЭО_3 или $\text{M}_2\text{ЭО}_4$	Режим отжига на каждой стадии		Литература	Примечание
		$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$		
1	2	3	4	5	6
Образцы в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$					
$\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$	>55	800→1000	18	[1]	
	≤50	800→1200+	25	[2,3]	
$\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ (Ln = La, Nd)		1700	5		
	67-75	900+	50-75	[2,3]	
		1050	500		
	10-66	900+	50-75		
$\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$		1400	250		
	67-100	800+	10-12	[4]	
		950-970	150-250		
	50-67	800+	10-12		
		1100	150-250		
	10-66	800+	10-12		
$\text{Ho}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$		1400+	150-200		
		1200	4		
	50	1400	150	[5]	Отжиг в Pt-лодочке
					То же
$\text{La}_6\text{WO}_{12}, \text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$		1000+	24	[6]	
		1400	100-150		
		Плавление+			
$\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$ (Ln = La, Sm)		1400	150-250		
		1400+	6	[7]	То же
		1600	0,5		
$\text{La}_6\text{WO}_{12}, \text{Ln}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ (Ln = Nd-Lu)		1200+	20	[8]	
		1700	1,5		
Y_2WO_6		1700	12	[9]	Отжиг в ZrO_2 -тигле
$\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ (Ln = La-Nd) (Ln = La-Lu)		700→750+	4	[10]	
		900	8		
		800+	10-14	[11]	
		1000	4-6		

Таблица 1.1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
$\text{Ln}_2(\text{BO}_4)_3$		700→1000+	24	[12]	
		1100	240		
$\text{Ln}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$ (Ln = La-Nd)		900+	50-75	[13,14]	
		1000	14-16		
Образцы в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$					
$\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ (Ln = La-Er)	82-98	500→630	150-250	[15,16]	
	76-80	500→700	150-250		
	40-75	500→1000+	150-250		
		1100			
$\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ (Ln = La, Y)	0-40	500→1200+	150-250		
		1300			
		500+	12	[17]	
		500→1200	24		
$\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$	80-95	500→650	200	[18,19]	
	70-78	500→800	200		
	40-67	500→1000	200		
	2-37	500→1550	200		
Ln_2MoO_6		1400→1600	50	[20]	Отжиг в Pt-ампуле
$\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ (Ln = La, Eu)		500+	24	[21]	
		800+	20		
		900	125		
	(Ln = Pr)	680+	12		
(Ln = Nd, Sm)		1000+	114		
		800	95		
		550+	4-50	[22]	
		615+	при каж-		
(Ln = Nd, Gd, Y)		770+	дой тем-		
		910+	пературе		
		1020			
		600+	12	[21,24]	
		1000+	144		
		800	35		

Т а б л и ц а 1.1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
$\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ (In = Gd)		440+460+ 520+610+ 640+710+ 850+950+ 1200 900→950	4-30 при каж- дой тем- пературе 4-5	[23,25] [26]	См. прим. 2
Образцы в системах $\text{M}_2\text{MoO}_4\text{-In}_2(\text{MoO}_4)_3$					
$\text{M}_2\text{MoO}_4\text{-In}_2(\text{MoO}_4)_3$ (M = K, Rb)	60-100 0-60	450→750 450→850	100-150 100-150	[27,29]	
(M = Li, K)		500	100	[30,31]	См. а
(M = K, Cs)		500→600	150	[28]	См. а, в
(In = La-Lu)		900	10		кварцевых ампулах
$\text{M}_2\text{WO}_4\text{-In}_2(\text{WO}_4)_3$ (M = Rb, Cs)	>55 <50	600 750-780	100 150	[32]	
$\text{LiIn}(\text{WO}_4)_2$ (In = La-Lu)		600-700+ 750	100 100	[33]	
(In = La-Sm)		650	150	[34]	
$\text{LiCe}(\text{MoO}_4)_2$		500→800	20-50	[28]	
$\text{Li}_7\text{In}_3(\text{MoO}_4)_8$		500 600	25 100	[35]	См. а См. б
$\text{NaIn}(\text{MoO}_4)_2$ (In = Nd)		500	8	[40]	
(In = La-Lu)		600	8	[30]	См. а
$\text{NaIn}(\text{WO}_4)_2$ (In = La-Lu)		800+ 1000	10 10	[30]	
(In = Nd, Sm)		700+ 1100	30 10	[37]	
(In = Gd, Tm, Yb)		800+ 1000	20 50	[37]	
(In = La, Nd, Gd)		1100	10	[39]	См. а
$\text{Na}_5\text{In}(\text{MoO}_4)_4$ (In = La, Pr-Lu)		600	15	[39]	См. а
(In = Nd)		500	8	[40]	

Т а б л и ц а 1.1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
$\text{Na}_5\text{In}(\text{MoO}_4)_4$ (In = La-Lu)		600	24	[28]	См. а
$\text{Na}_5\text{In}(\text{WO}_4)_4$		600	24	[37]	
$\text{NaIn}_3(\text{WO}_4)_5$		800+ 1100	20 50	[37]	См. а
$\text{KIn}(\text{MoO}_4)_2$		400→850	50	[28]	
$\text{KIn}(\text{WO}_4)_2$		700→780	150	[41]	
$\text{K}_5\text{In}(\text{MoO}_4)_4$		450→550	100-300	[42]	
$\text{RbIn}(\text{MoO}_4)_2$		600-650+ Расплав+	15-20	[44]	См. а
		700	30		
		400+	15	[45]	См. б
		600	15		
$\text{RbIn}(\text{WO}_4)_2$		750	100	[46]	
		750-780	150	[47]	См. а
$\text{Rb}_5\text{La}(\text{WO}_4)_4$		550+ 700	15 15	[42]	
		750	100	[46]	
$\text{CsIn}(\text{WO}_4)_2$ $\text{CsIn}(\text{MoO}_4)_2$ (In = La)		500	15	[48]	См. а
(In = Pr-Tm, Y)		900	15		См. прим. 2
$\text{MIn}(\text{MoO}_4)_2$ $\text{MIn}(\text{WO}_4)_2$ (M = Li-K)		500→540	100	[47]	
(M = Rb, Cs)		700→1000 750-780	20+50 100	[28] [47]	
$\text{MIn}(\text{MoO}_4)_2$ (M = Li-Cs)		550→650	10-15	[49]	См. прим. 2
Образцы в системах $\text{A}_2\text{MoO}_4\text{-In}_2(\text{MoO}_4)_3$					
$\text{AMoO}_4\text{-In}_2(\text{MoO}_4)_3$ (A = Ca, Sr, Ba)		500→800	200	[50]	
$\text{AWO}_4\text{-In}_2(\text{WO}_4)_3$ (A = Ca, Sr, Ba)		700+ 800+ 1000+ 800	5 5 50 100	[51]	
$\text{PbWO}_4\text{-In}_2(\text{WO}_4)_3$		800	100		См. г
$\text{BaMoO}_4\text{-In}_2(\text{MoO}_4)_3$		450→950	350		

Таблица 1.1 (окончание)

1	2	3	4	5	6
$\text{BaLn}_2(\text{MoO}_4)_4$	700→1000	24	[54]		
	550+	20	[55]		
	750+	20			
	950	50			
$\text{Aln}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$	1250→1350	48	[56]		См. прим. 2
$\text{Aln}_6\text{Mo}_4\text{O}_{22}$					и см. Д

Примечания.

1. Стрелка указывает на постепенное повышение температуры, причем через 20–24 ч проводится перетирание образца; в остальных случаях гомогенизация препаратов проводится после каждой стадии отжига, отделенной знаком "+".

2. Не оптимальный режим.

3. Исходными веществами служили: ^a M_2O_4 и $\text{Ln}_2(\text{O}_4)_3$; ^б M_2O_4 , Ln_2O_3 и O_3 ; ^в MnO_3 , Ln_2O_3 и O_3 ; ^г PbWO_4 , Ln_2O_3 и WO_3 ; ^д AlMoO_4 и Ln_2MoO_6 ; в остальных случаях – карбонаты щелочных и щелочноземельных элементов, Ln_2O_3 , O_3 .

600°C, тогда как заметная возгонка WO_3 наблюдается при температурах выше 850°C [59].

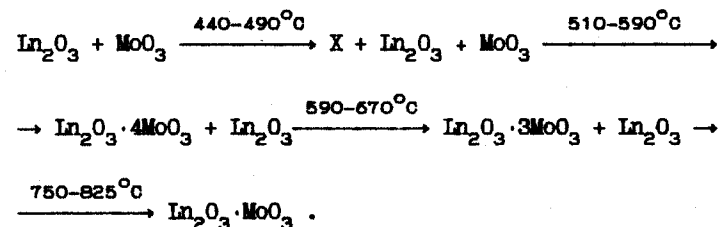
Экспериментальным путем установлено, что начало интенсивного взаимодействия исходных компонентов наблюдается при температурах 450–500 °C в системах с MoO_3 и при 700–800 °C в аналогичных системах с WO_3 [60–63]. В последнем случае скорости реакций твердофазного взаимодействия резко возрастают, начиная с 750–770°C, что выше температуры ($\beta \rightarrow \alpha$)-полиморфного превращения WO_3 (740°C) [58]. Реакции с участием высокотемпературной модификации WO_3 характеризуются значительным выигрышем в изменении свободной энергии Гиббса [60]. По мнению авторов работы [10], протеканию диффузионных процессов благоприятствует "разрыхление" структуры WO_3 выше точки его полиморфного превращения. При 900°C уже в течение 8 ч отжига при четырехкратном промежуточном перетирании реакционной смеси достигается 99–99,5%-ный выход соединений состава $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ [10].

Для предотвращения потерь летучих оксидов O_3 авторы большинства работ использовали два приема: а) отжиг исходных компонентов в запаянных платиновых или кварцевых ампулах [5, 7, 20, 28]; б) стабильность процесса синтеза с многократным промежуточным перетиранием (см. табл. 1.1). В случае соединений трехвалентного церия использовали окислительно-восстановительные реакции типа $6\text{CeO}_2 + \text{Mo} + 2\text{MoO}_3 \rightarrow 3\text{Ce}_2\text{MoO}_6$ либо $6\text{CeO}_2 + \text{W} + 8\text{WO}_3 \rightarrow 3\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$, осуществляемые в

эвакуированных кварцевых ампулах при температурах выше 1000°C [11, 20].

Методами рентгенофазового, дифференциально-термического анализа было изучено взаимодействие оксидов РЗЭ с MoO_3 . В системах с участием оксидов Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho и Y в интервале 450–500°C первичным продуктом реакции является X-фаза неизвестного состава [63–66]. Линии X-фазы появляются на рентгенограммах в области составов 20–60 мол.% Ln_2O_3 .

Авторы [63] отметили сходство в расположении линий на рентгенограммах "X-фазы" ($\text{Ln}=\text{Gd}-\text{Ho}$, Y) и I-модификации молибдатов РЗЭ состава $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$. При повышении температуры до 550–600°C линии "X-фазы" на рентгенограммах смесей составов 1:3 и 1:4 исчезают, а вместо них появляются линии тетрамолибдатов $\text{Ln}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$. На основании сопоставления результатов изучения систем указанными выше методами последовательность химических превращений в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ может быть представлена схемой



Изучение кинетики образования $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ позволило установить, что при 500°C выход продукта не превышал 10%, при 600°C он возрастает до 60%, при 800°C приближается к 100%. Скорость процесса лимитируется скоростью диффузии [64, 65].

В работах [67, 68] проведены термодинамические исследования нормальных молибдатов РЗЭ состава $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ методом высокотемпературной микрокалориметрии в расплаве состава $3\text{Na}_2\text{O} + 4\text{MoO}_3$ при 973(0,5)K. Основные результаты этих работ сведены в табл. 1.2. Сле-

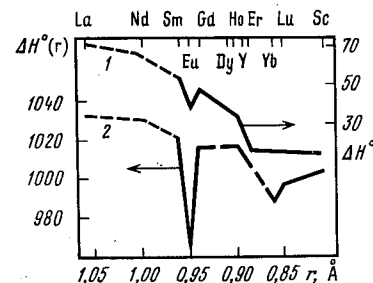


Рис. 1.1. Зависимость $\Delta H_{f,289}$ реакций образования соединений из оксидов от величины радиуса РЗЭ [69]

Т а б л и ц а 1.2

Термодинамические параметры реакций
образования $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ (кДж/моль)

Ln	Тип структуры	Из оксидов *1		Из элементов *2		
		$-\Delta H_{f,973}^{\circ}$	$-\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$-\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$-\Delta S_{f,298}^{\circ}$	$-\Delta G_{f,298}^{\circ}$
La	A1	285,6(7,5)	293,1(8,4)	4323(9)	1039(6)	4013(13)
Nd	A1	267,7(5,9)	266,2(8,4)	4313(9)	1043(25)	3998(21)
Sm	A	230,5(5,9)	216,9(8,4)			
Sm	L1			4269(11)	1010(8)	3969(13)
Eu	A	166,9(4,2)	153,0(8,4)			
Eu	L1			4025(11)	1042(7)	3715(21)
Gd	A	199,9(5,9)	192,9(8,4)	4250(9)	1014(21)	3948(12)
Gd	L1	176,1(7,1)	172,5(9,6)	4229(11)	1021(7)	3925(15)
Dy	L1	159,6(3,3)	155,7(5,0)	4255(6)	1017(17)	3952(17)
Ho	L1	143,0(5,4)	139,0(6,3)	4256(9)	1010(17)	3955(17)
Er	C	67,2(5,4)	65,4(6,3)	4220(8)	992(21)	3887(21)
Yb	C	76,5(4,2)	64,1(6,3)	4140(8)	969(21)	3829(21)
Lu	C	63,1(4,2)	59,2(4,2)	4179(9)	983(21)	3862(21)
Y	C	107,9(4,2)	89,9(6,3)	4232(8)	1011(21)	3919(21)
Sc	C	73,5(4,2)	61,8(6,3)	4207(8)	1003(21)	3894(21)

П р и м е ч а н и е. Обозначения структурных типов соответствуют принятым ниже (см. табл. 2.1). Оценка термодинамических параметров выполнена сравнительным методом.

*1 Реакция $\text{Ln}_2\text{O}_3(\text{кр.}) + 3\text{MoO}_3(\text{кр.}) \rightleftharpoons \text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3(\text{кр.})$. *2 Реакция $2\text{Ln}(\text{кр.}) + 3\text{Mo}(\text{кр.}) + 6\text{O}_2(\text{г.}) \rightleftharpoons \text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3(\text{кр.})$.

дует, однако, высказать замечания по сути использованного в [67, 68] метода:

1) испарение летучего компонента MoO_3 может приводить к искажению величин измеряемых тепловых эффектов;

2) в жидкой фазе, по всей вероятности, содержатся комплексные агрегаты различного состава, образующиеся при химическом взаимодействии изучаемых веществ с расплавом, что также должно вносить свой вклад в измеряемый суммарный тепловой эффект растворения.

Обнаруженный в работе [67] аномальный ход кривой зависимости $\Delta H_{f,298}^{\circ} = f(r)$, где r - ионный радиус РЗЭ [69], в области $\text{Ln} = \text{Eu} - \text{Yb}$ (рис.1.1) авторы статьи [68] связывают с особенностями электронной конфигурации этих элементов, обуславливающими высокое значение

третьего потенциала ионизации. В этой же работе отмечено, что эн- тальпии образования молибдатов, ниобатов и ферритов РЗЭ из оксидов приблизительно связаны между собой линейной зависимостью.

В работе [67] отмечено, что в случае нормальных молибдатов, со- держащих различные катионы с высоким коэффициентом корреляции $\xi = 0,9991$, выполняется следующее соотношение: $\Delta G_{f,298}^{\circ} = 34,56(19,04) - 0,975(0,0263)\Delta H_{f,298}^{\circ}$ кДж/г-экв, где расчет ведется на одну группу MoO_4 . Это выражение может быть применено и к другим соединениям класса молибдатов.

Имеется обширная литература по термодинамическим исследованиям фаз, образующихся в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ [70-94]. Большинство работ выполнено методом высокотемпературной электрохимии с твердым кис- лород-анионным электролитом, в качестве которого использовались в основном твердые растворы на основе оксида тория ($0,85\text{ThO}_2 \cdot 0,15\text{La}_2\text{O}_3$; $0,99\text{ThO}_2 \cdot 0,01\text{CaO}$ и др.). Исследуемый электрод пред- ставлял собой механическую смесь изучаемого соединения с продуктами его равновесного восстановления, а в качестве электрода сравне- ния применялся твердый раствор железа в вюстите ($\text{Fe}_{0,95}\text{O}$). В табл.1.3 приведены коэффициенты уравнений типа $\Delta G_T^{\circ} = A + BT \lg T + cT$ реакций образования соединений из оксидов и элементов, а в табл.1.4 -

Т а б л и ц а 1.3

Коэффициенты уравнения $\Delta G_T^{\circ} = A + BT \lg T + cT$ для реакций
образования вольфраматов лантана $m\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{WO}_3$ из оксидов

m	n	-A	B	c	$\Delta T, K$
5	2*1	359030	22,3	-98,16	298-1050
5	2*2	376850	-23,1	57,20	1050-1500
3	2*1.3	401250	32,6	-75,98	298-872
3	2*1.4	300960	251,5	-835,2	872-1050
3	2*2.4	561910	-354,7	1245,4	1050-1194
3	2*2.5	404090	-65,3	222,7	1194-1500
1	1*1	178610	-5,10	18,49	298-1050
1	1*2	185600	-17,24	58,20	1050-1500
7	8*1	1432430	96,53	-235,7	298-1050
7	8*2	1634650	-381,2	1398,1	1050-1500

*1 Оксид вольфрама в условиях эксперимента представлен низко- температурной модификацией, *2 - высокотемпературной фазой; двойной оксид вольфрама получен в виде γ - *3, β - *4 и α - *5 модификаций.

Т а б л и ц а 1.4

Энтропии и энтальпии образования вольфрамов РЗЗ

Ln	Образование из			Ln	Образование из		
	элементов	оксидов			элементов	оксидов	
		$-\Delta H_f^\circ$ 298	S_{298}°			$-\Delta H_f^\circ$ 298	$-\Delta H_f^\circ$ 298
1	2	3	4	5	6	7	8

$\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$				Ln_2WO_6			
La	4718	435		La	2741	См.* ³	
	4310	См.* ¹			2814(5)	201(5)	
	4281(17)	439(14)	298(13)	Ce	2761	См.* ³	
Ce	4706			Pr	2761	См.* ³	
	4351	См.* ¹		Nd	2804	См.* ³	
Pr	4706	468		Sm	2824	См.* ³	
	4351	См.* ¹			2868(10)	210(8)	166(7)
Nd	4681	468		Eu	2845	См.* ³	
	4510	См.* ¹		Gd,Tb	2845	См.* ³	
Sm	4668	458		Dy	2887	См.* ³	
	4540	См.* ¹		Ho	2950	См.* ³	
	4544(25)	393(21)	200(18)	Er-Lu	2971	См.* ³	
Eu	4659	463		Y	2900(9)	154(7)	152(6)
	4581	См.* ¹					
Gd	4654	453					
	4644	См.* ¹					
Tb	4639	464		La,Ce,Pr	6360	См.* ⁴	
	4686	См.* ¹		Nd	6431	См.* ⁴	
Dy	4620	471		Sm	6443	См.* ⁴	
	4770	См.* ¹			6520(15)	497(9)	230(8)
Ho	4580	472		Eu	6464	См.* ⁴	
	4958	См.* ¹			5953(33)	504(7)	186(6)* ²
Er	4569	468		Gd,Tb	6485	См.* ⁴	
	5021	См.* ¹		Dy	6527	См.* ⁴	
Tm	4566	467		Ho	6611	См.* ⁴	
	5063	См.* ¹		Er-Lu	6653	См.* ⁴	
Yb	4565	447		Y	6698(14)	387(8)	138(6)
	5063	См.* ¹					

Т а б л и ц а 1.4 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$				Соединения других составов			
Lu	4555	424		$\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$	11012(23)	828(13)	358(12)
	5063	См.* ¹		$\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$	7130(18)	509(11)	407(10)
Y	4617			$\text{La}_{14}\text{W}_8\text{O}_{45}$	19299(56)	1478(40)	1438(36)
	4606(25)	350(21)	172(20)	$\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$	3479(14)	266(11)	270(10)
So	4550	397		$\text{La}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$	25512(113)	1991(93)	1527(85)
				$\text{Sm}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$	16864(46)	1259(32)	785(28)
				$\text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$	3691(20)	303(17)	190(16)
				$\text{Y}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$	11507(24)	652(14)	294(11)
				$\text{Y}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$	17292(39)	973(25)	582(20)

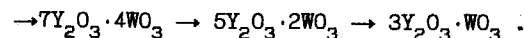
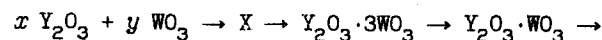
П р и м е ч а н и е. Оценка термодинамических параметров выполнена сравнительным методом.

*¹ $\Delta S_{T,f}^\circ = 414+452$ Дж; *² $T = 1273$ К; *³ $\Delta S_{T,f}^\circ = 343+356$ Дж;
*⁴ $\Delta S_{T,f}^\circ = 351+368$ Дж.

стандартные термодинамические свойства и коэффициенты трехчленного уравнения $\Delta G_T^\circ = f(T)$ для реакций образования соединений из оксидов по данным работы [60].

В ряде работ [71-74] использованы сравнительные методы оценки термодинамических функций, предложенные Карапетянцем. Эти данные также приведены в табл.1.4. После незначительной корректировки они могут быть использованы в приближенных термодинамических расчетах. Следует иметь в виду, что не все приведенные в табл.1.3 и 1.4 данные характеризуют равновесные фазы, образующиеся при взаимодействии Ln_2O_3 - WO_3 . В частности, это относится к соединениям типа " $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$ " с $\text{Ln}=\text{La}-\text{Gd}$, полученным при температурах ниже 1400°C [6]. Авторы последнего исследования термодинамических свойств данных фаз отмечали нестабильность получаемых ими результатов и указывали на необходимость пересмотра фазовых соотношений в системах Ln_2O_3 - WO_3 с "легкими" РЗЗ [74,89] (в первых работах по изучению данных систем фазы "3:1" считались в условиях эксперимента равновесными [2-4,71]).

Имеющиеся данные по термодинамике процессов взаимодействий в системах Ln_2O_3 - WO_3 позволяют уточнить опытные данные по исследованию процессов фазообразования в них. Например, в случае $\text{Ln}=\text{Y}$ [95, 96] при отжиге смеси оксидов на воздухе при 600-1300°C была установлена следующая последовательность фазообразования:



Во всех случаях первоначально (ниже 700°C) образуется X-фаза.

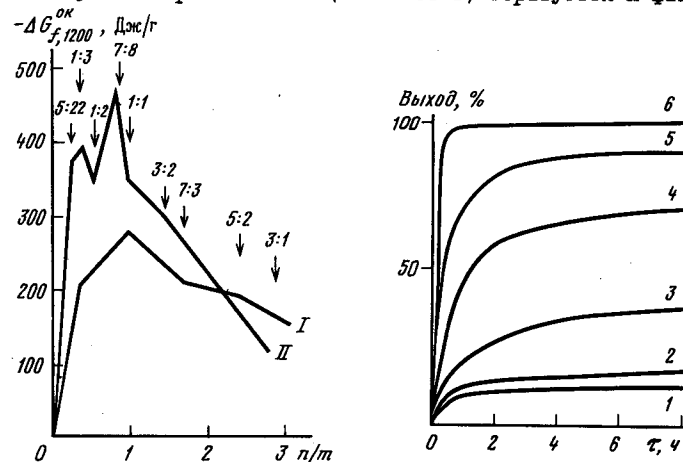


Рис.1.2. Изменение удельной свободной энергии Гиббса в реакциях образования различных фаз [91,92]

Система: I - $Y_2O_3-WO_3$; II - $La_2O_3-WO_3$

Рис.1.3. Зависимость выхода $Dy_2(WO_4)_3$ от продолжительности прокаливания при разных температурах [10]

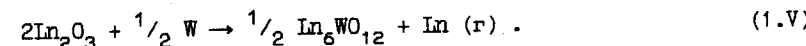
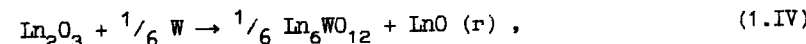
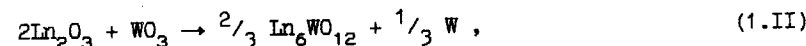
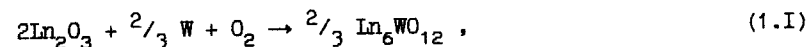
Температура, °C: 1 - 600; 2 - 650; 3 - 700; 4 - 750; 5 - 800; 6 - 900

В работе [97] эти же авторы интерпретировали фазу X как структурную одну из модификаций Y_2WO_6 , которая в равновесных условиях существует при значительно более высоких температурах (вблизи плавления - 1700°C). На функции изменения свободной энергии Гиббса, отнесенной на 1 г вещества ($\Delta G_{f,1200}^{OK}/\mu$), при реакции образования из оксидов разных фаз в системе $Y_2O_3-WO_3$ (рис.1.2, [91,92]) максимум приходится на состав Y_2WO_6 , т.е. отвечает составу "X"-фазы. Понижение значения $-\Delta G_{f,1200}^{OK}/\mu$ с увеличением соотношения $Y_2O_3:WO_3$ подтверждает установленный опытным путем вывод о необходимости повышения температуры отжига образцов в данной части системы для достижения полноты протекания реакций твердофазного синтеза. На кривых, отражающих зависимость изменения (при образовании из оксидов) свободной энергии Гиббса от химического состава фаз, образующихся в системе $La_2O_3-WO_3$ при 1200 К (см. рис.1.2) [97], явно обозначены два максимума $\Delta G_{f,1200}^{OK}$ при отношениях исход-

ных оксидов 7:8 и 1:3. Эти фазы образуются в первую очередь, и для получения соединений с иным соотношением исходных компонентов требуется значительное увеличение времени отжига (прочие фазы с содержанием La_2O_3 менее 55 мол.%) либо увеличение температуры. В последнем случае в соответствии с уменьшением $\Delta G_f^{OK}/\mu$ по мере возрастания содержания оксида РЗЭ для синтеза более богатого РЗЭ-компонентом соединения требуются все более высокие температуры.

Результаты немногочисленных работ по исследованию процессов фазообразования в системах $In_2O_3-WO_3$ [95-99] полностью подтверждают эту схему превращений, хорошо согласуясь с результатами термодинамических исследований [60]. Для большинства систем $In_2O_3-WO_3$ взаимодействие на начальном этапе идет через образование фаз 1:3 и 1:1.

В работе [99a] выполнен расчет термодинамических функций реакций (1.1)-(1.5), характеризующих взаимодействие In_2O_3 с вольфрамом и его оксидами (табл.1.5):



Все приведенные величины K_p меньше единицы, что объясняется высокой термодинамической устойчивостью исходных In_2O_3 . Так как при указанных температурах соединения состава In_6WO_{12} получены для РЗЭ иттриевой подгруппы (см. главу 2, раздел 2.4), приведенные данные для РЗЭ начала ряда могут относиться к образцам с флюоритоподобной структурой, возможно и неоднородным.

Исследование кинетики твердофазного взаимодействия оксидов вольфрама(VI) и РЗЭ выполнено для соединений $In_2(WO_4)_3$ [10,100-105]. Смеси исходных оксидов с молярным соотношением $In_2O_3:WO_3=1:3$, размером зерен 2-3 мкм или менее 2 мкм [10] подвергались изотермическому отжигу при 600-900°C. Результаты проведенных исследований показывают, что форма кинетических кривых образования $In_2(WO_4)_3$ для всех изученных реакций ($In=Y, La, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb$) одинакова (рис.1.3) и может быть аппроксимирована эмпирической формулой

$$\eta = \frac{\tau}{a + bT} \pm \Delta , \quad (1.1)$$

Таблица 1.5

Термодинамические параметры реакций
взаимодействия In_2O_3 с W и его оксидами (кДж/моль)

In	ΔG°_{1300}	ΔG°_{1500}	ΔG°_{1300}	ΔG°_{1500}	ΔG°_{1300}	ΔG°_{1500}
	Реакция (1.I)		Реакция (1.II)		Реакция (1.III)	
So	383(1)	354(1)	29(1)	28(1)	61(3)	64(3)
Y	443(1)	412(1)	88(1)	92(1)	150(3)	152(3)
La	477(2)	447(2)	123(1)	127(1)	202(3)	204(3)
Nd	479(2)	448(2)	124(2)	127(2)	204(4)	205(4)
Sm	467(1)	434(1)	112(1)	114(1)	186(3)	185(3)
Eu	464(1)	434(1)	110(1)	113(1)	183(3)	184(3)
Gd	460(4)	429(4)	106(3)	108(3)	176(5)	177(5)
Dy	428(2)	398(2)	74(2)	77(2)	129(4)	131(4)
Ho	435(1)	404(1)	81(1)	84(1)	139(3)	139(3)
Er	491(2)	460(2)	137(1)	140(2)	231(3)	231(3)
Lu	428(2)	398(2)	74(2)	77(2)	128(3)	130(3)

In	ΔG°_{1800}	K_p	ΔG°_{1800}	K_p
	Реакция (1.IV)		Реакция (1.V)	
So	422	$5,3 \cdot 10^{-13}$	598	$3,8 \cdot 10^{-18}$
Y	421	$5,6 \cdot 10^{-13}$	612	$1,5 \cdot 10^{-18}$
La	299	$2,0 \cdot 10^{-9}$	555	$6,8 \cdot 10^{-17}$
Nd	293	$2,9 \cdot 10^{-9}$	479	$1,2 \cdot 10^{-14}$
Sm	302	$1,6 \cdot 10^{-9}$	376	$1,1 \cdot 10^{-11}$
Eu	187	$3,6 \cdot 10^{-6}$	234	$1,5 \cdot 10^{-7}$
Gd	347	$8,0 \cdot 10^{-11}$	545	$1,3 \cdot 10^{-16}$
Dy	382	$7,3 \cdot 10^{-12}$	496	$3,7 \cdot 10^{-15}$
Ho	397	$2,7 \cdot 10^{-12}$	516	$9,1 \cdot 10^{-16}$
Er	433	$2,5 \cdot 10^{-13}$	495	$3,7 \cdot 10^{-15}$
Lu	427	$3,6 \cdot 10^{-15}$	617	$1,1 \cdot 10^{-18}$

где η – количество образовавшегося вольфрамата PЗЗ, мас.%; τ – продолжительность отжига при данной температуре, ч; a и b – постоянные, значения которых приведены в табл.1.6; $\pm \Delta$ – среднее отклонение расчетного значения от экспериментальной величины, абс.%.
Кажущаяся константа скорости k рассчитана по величине тангенса

Таблица 1.6

Значения постоянных уравнения (1.1) и кажущейся константы скорости реакций взаимодействия смеси оксидов $\text{In}_2\text{O}_3 + 3\text{WO}_3$ [10]

In	a	b	$k \cdot 10^3$	a	b	$k \cdot 10^3$
	600°C			700°C		
La	15,02	44,30	0,065	9,64	11,73	0,1037
Nd	26,63	30,25	0,0376	8,56	9,88	0,1169
Sm	47,91	40,10	0,0209	12,81	16,06	0,0781
Gd	101,7	32,95	0,0098	44,85	34,80	0,0223
Dy	30,76	86,75	0,0325	20,71	24,50	0,0483
Er	95,02	57,50	0,0105	32,55	52,00	0,0307
Yb	81,42	70,80	0,0123	8,51	12,40	0,1175
Y	16,25	29,50	0,0615	3,00	17,50	0,3333
	800°C			900°C		
La	1,36	9,83	0,735	0,04	10,06	25,00
Nd	0,49	10,08	2,040	0,08	10,01	12,50
Sm	1,19	10,25	0,840	0,15	10,07	6,67
Gd	7,92	11,91	0,126	0,82	9,98	1,22
Dy	3,13	10,65	0,320	0,08	10,06	12,05
Er	3,79	12,15	0,264	1,15	9,95	0,87
Yb	0,71	10,18	1,410	0,06	10,03	16,66
Y	0,91	8,87	1,100	0,06	10,00	16,66

угла наклона ($\text{tg} \alpha$) касательных, проведенных через начало координат ($\tau=0$) к соответствующим кинетическим кривым:

$$\text{tg} \alpha = \left(\frac{d\eta}{d\tau} \right)_{\tau=0} = k = \frac{1}{a} \quad (1.2)$$

Значения константы k также приведены в табл.1.6.

Математическая обработка экспериментальных данных показала, что зависимость кажущейся константы скорости реакции от температуры приблизительно может быть выражена формулой

$$k = \frac{m + nT}{c + dT} \quad (1.3)$$

где m , n , c и d – постоянные, значения которых приведены в табл.1.7.

Для низкотемпературной области (873–973 K), где лимитирующей

стадией является диффузия исходных веществ через слой продуктов реакции, авторы работы [99] по известной формуле

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (1.4)$$

сделали оценку значений кажущейся энергии активации E_a (см. табл. 1.7).

Таблица 1.7

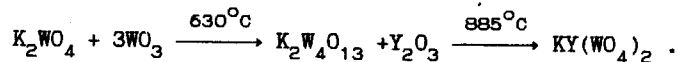
Значения постоянных энергии активации исходной смеси оксидов $\text{Ln}_2\text{O}_3 + 3\text{WO}_3$ в уравнениях (1.3) и (1.4) [99]

Ln	m	n	c	d	A	E_a , кДж/моль
La	-54500	68,5	467,3	-0,3975	$5,52 \cdot 10^3$	32,0
Nd	-216250	262,5	921,1	-0,7790	$2,23 \cdot 10^6$	79,3
Sm	-320000	400,0	1710	-1,4100	$8,12 \cdot 10^6$	92,9
Gd	-357200	437,3	9290	-7,8114	$2,91 \cdot 10^4$	58,8
Dy	-70750	90,0	965,0	-0,8202	$1,17 \cdot 10^3$	26,4
Er	-627590	760,6	12703	-10,5714	$3,67 \cdot 10^5$	76,1
Yb	-176000	212,3	695,0	-0,5850	$4,99 \cdot 10^{10}$	159,8
Y	-179150	225,0	691,4	-0,5851	$5,28 \cdot 10^8$	115,9

В работе [105] сообщается, что кажущаяся энергия активации взаимодействия частиц размерами 2-3 мкм составляет 276 кДж/моль против 314 кДж/моль (частицы менее 1 мкм) при реакции взаимодействия $3\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3 \rightarrow \text{Ln}_6\text{WO}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Er}, \text{Yb}$). Таким образом, степень дисперсии исходных реагентов является важным фактором в синтезе тугоплавких соединений с высоким содержанием РЗЭ.

В работах [106,106с] показано, что образование двойных молибдатов и вольфраматов щелочных и редкоземельных элементов состава $\text{MLn}(\text{WO}_4)_2$ происходит через промежуточные тетрамолибдаты или тетравольфраматы соответствующего щелочного элемента.

В частности, в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ образование двойного вольфрамата $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ протекает следующим образом:



На примере $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ авторы [106] исследовали кинетику образования соединения по различным реакциям взаимодействия исходных веществ в зависимости от времени прокаливания (рис.1.4).

Новые возможности открывает механохимический синтез. В работе [107] было показано, что при синтезе $\text{BaLa}_4(\text{WO}_4)_7$ с механической

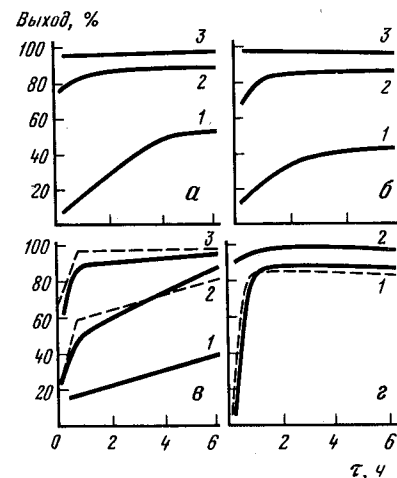


Рис.1.4. Зависимость выхода $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ от продолжительности прокаливания при разных температурах [106]

Исходные смеси: α - $\text{La}_2\text{O}_3 + 4\text{MoO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$; σ - $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$; δ - $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{MoO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$; ε - $2\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{MoO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$. Температура, °C: 1(α,σ), 2(δ) - 450; 1(ε) - 300; 1(δ), 2(ε) - 400; 2(α,σ), 3(δ) - 500; 3(α,σ) - 700

Сплошные и пунктирные линии - данные количественного рентгенофазового и гравиметрического методов анализа

активацией исходной смеси BaCO_3 , $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ и WO_3 в центробежной планетарной мельнице при частотах вращения 7,2-15,6 с⁻¹ температура синтеза снижается до 500°C. По мнению авторов, ускорение протекания реакции (продолжительность синтеза 20-90 мин) и снижение температуры отжига происходят за счет образования молекулярного плотного контакта между частицами различных фаз после их предварительного диспергирования в результате пластического течения.

В заключение отметим, что следует с осторожностью относиться к данным о возможности получения стехиометрических молибдатов любых составов при температурах выше 500°C в открытых тиглях.

То же самое можно сказать и о попытках синтеза соединений в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ при температурах выше 1300-1400°C [95]. Так, при отжиге в течение 0,5 ч при 1600°C в образцах системы $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ наблюдалось уменьшение массы на ~3 мас.% в области ~50 мол.% Y_2O_3 и около 1 мас.% у составов 60-70 мол.% Y_2O_3 . Лишь в случае Y_6WO_{12} (75 мол.% Y_2O_3) потеря массы оказывалась незначительной (менее 0,1 мас.%).

1.2. Осаждение из водных растворов

Молибдаты и вольфраматы редкоземельных элементов различных составов труднорастворимы в воде. Первыми были опубликованы сообщения о получении этого класса соединений именно осаждением из водных растворов (конец XIX–начало XX в.) [108]. Взаимодействие водных растворов соли РЗЭ (хлорида, нитрата, сульфата) и вольфрамата или молибдата щелочного элемента может приводить к образованию нескольких типов продуктов реакции в зависимости от концентрации исходных компонентов, величин pH растворов, температуры и продолжительности синтеза, порядка сливания реагентов, а также способа выделения и очистки синтезируемого вещества [109–162]. Продуктами реакции могут являться нормальные или полимолибдаты и вольфраматы, двойные молибдаты и вольфраматы, гидроксосоли, полисоединения с РЗЭ в качестве гетероатома. В основном осаждаются рентгеноаморфные или очень плохо закристаллизованные соединения, содержащие воду. Данные разных авторов относительно гидратного состава и природы присутствующей в соединениях воды часто противоречивы. В некоторых случаях имеются разные мнения и о химическом составе осаждаемых фаз. Основная причина этого – невозможность получения кристаллических объектов для непосредственного структурного исследования, имеющего прямым следствием установление химического состава изучаемого вещества. В случае аморфных продуктов реакции установление химического состава осадка или жидкой фазы (по методу остаточных концентраций) обычными методами аналитической химии оказывается малоэффективным при совместном осаждении нескольких твердых фаз. Использование же косвенных методов, например спектроскопических, допускает неоднозначную трактовку экспериментальных данных.

Основными методами исследования взаимодействия водных растворов молибдатов или вольфрамов щелочных элементов и солей РЗЭ являются электрохимические (потенциометрический, амперометрический, кондуктометрический) [111–115], а также метод остаточных концентраций Тананаева [116–118], сохраняет свое значение по настоящее время и количественный анализ осадков.

В работе [111] определена величина $PR = [La^{3+}]^2 \cdot [MoO_4^{2-}]^3 = 2,2 \cdot 10^{-21}$ для нормального молибдата лантана. В водный раствор, согласно мнению авторов этой работы, переходит комплексный катион $[LaMoO_4]^+$, константа устойчивости которого $K = [LaMoO_4^+]/[La^{3+}] \cdot [MoO_4^{2-}]$ составляет $4,8(4) \cdot 10^3$ (определена по методу растворимости) или $1,67(27) \cdot 10^4$ (по методу электропроводности при постоянной ионной силе $1,2 \cdot 10^{-3}$ и pH 5,5–6,5). Расхождение величин, полученных разными методами, авторы объяснили нестрогостью допущений об одинаковых подвижностях ионов в растворах при расчетах методом

электропроводности и непостоянства ионной силы раствора в методе растворимости (так как введение посторонних ионов приводило к выпадению осадков). С увеличением порядкового номера РЗЭ от La к Sm величина константы устойчивости, по методу электропроводности, возрастает до $7,15(1,15) \cdot 10^4$, после чего закономерно уменьшается до $Ln=Lu$, достигая той же величины, что и у комплекса с лантаном.

Оптимальные условия синтеза нормальных молибдатов РЗЭ цериевой и иттриевой групп описаны в работах [130,135]. Состав продуктов указан в табл.1.8. Растворы нитратов РЗЭ (0,1 М) с pH 4,5–6,0 и близкий к насыщенному раствор молибдата лития Li_2MoO_4 , взятые в строго стехиометрических количествах, сливают и перемешивают в течение 1,5–2 ч, фильтруют и промывают водой, этанолом и эфиром. Процесс дегидратации происходит в несколько стадий: адсорбированная вода удаляется при 50–70°C, окислительная – при 50–150, кристаллизационная – при 150–250, последняя молекула воды (гидроксильные группы, связанные в комплексе) – до 500°C [135,136].

Т а б л и ц а 1.8

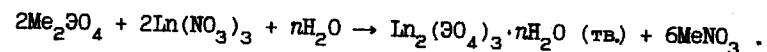
Состав гидратированных соединений $Ln_2(WO_4)_3 \cdot nH_2O$

Осадок	Условия сушки, °C	Продукт	Литература
$La_2(OH)_2(MoO_4)_3 \cdot 5H_2O$	50–150	$La_2(MoO_4)_3 \cdot 3H_2O$	[130]
$Ce_2(MoO_4)_3 \cdot 4,5H_2O$			[122]
$Ln_2(MoO_4)_3 \cdot 4H_2O$	70–170	$Ln_2(MoO_4)_3 \cdot H_2O$	[135]
$Ln_2(MoO_4)_3 \cdot 3H_2O$	70–200	$Ln_2(MoO_4)_3$	[136–138]
$Sc_2(MoO_4)_3 \cdot 0,5H_2O$			[133,138]
$Ln_2(OH)_2W_3O_{11} \cdot 9H_2O$ (Ln=Sc, La, Nd)	150	$Ln_2(WO_4)_3$	[130,138]
$Ln_2(WO_4)_3 \cdot 8H_2O$	140	$Ln_2(WO_4)_3$	[116,130,132]

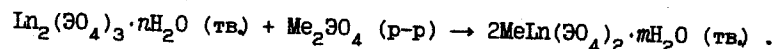
Образование гидратированных нормальных вольфрамов РЗЭ состава $Ln_2(WO_4)_3 \cdot nH_2O$ описано авторами работ [131,132]. Синтез их проводится путем приливания к раствору нитрата РЗЭ (0,1 М) при pH 5–6 раствора вольфрамата лития или натрия. Состав образующихся продуктов приведен в табл.1.8. Обезвоженные продукты остаются рентгеноаморфными до 550–620°C [110].

Образование двойных молибдатов и вольфрамов щелочных металлов и РЗЭ проводится при сливании растворов нитратов РЗЭ и молибдатов (вольфрамов) соответствующих щелочных металлов. Имеется тенденция к увеличению выхода двойных солей при переходе к соединениям рубидия и цезия [119,153]. Взаимодействие водных растворов проте-

кает по двухстадийной схеме [116,118]. Первоначально осаждается аморфный нормальный молибдат (вольфрамат) РЗЭ:



Затем выпавший молибдат (вольфрамат) реагирует с избытком осадителя:



Гидратный состав двойных молибдатов и вольфраматов, температуры их дегидратации и кристаллизации безводных соединений приведены в табл.1.9.

Т а б л и ц а 1.9

Термическая устойчивость $\text{MLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Состав соединения				$t_{\text{дегидр.}}$	$t_{\text{кр.}}$	Литература
M	Ln	Э	n	°C		
Li	Y	Mo	2,5	60-220	360	[140]
Na	La-Nd	Mo	1	165-200	280-540	[39]
Na	La-Nd	W	5	180-200	400-575	[39]
Na	Sm-Yb,Y	W	2,5	155-190	460-570	[116]
K	Er-Lu,Y	Mo	1	154-160	360-538	[149]
K	La-Sm	W	2,5	250-260	540-610	[116]
K	Eu-Lu	W	1,5	100-150	615-830	[116]
Rb	Gd-Lu,Y	Mo	1	120-160	540-710	[151]
Rb	La-Nd	W	1,5	190-230	560-730	[116]
Rb	Sm-Yb,Y	W	1,5	120-130		[116]
Rb	Er-Lu,Y	W	1,5	360		[46]
Cs	La	W	1,5	210	550	[116]
Cs	Nd-Yb,Y	W	1	140-180		[116]

Соединения с натрием ($\text{Ln}=\text{Sm-Lu, Y}$) и калием (La-Nd) теряют воду в две стадии. В первую очередь при температурах до 130-150°C отщепляются 1,5 молекулы H_2O . Вольфраматы состава $\text{KLn}(\text{WO}_4)_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ обезвоживаются в одну стадию, как и моногидраты соединений с рубидием ($\text{Ln}=\text{Sm-Yb, Y}$) и цезием ($\text{Ln}=\text{Nd-Yb, Y}$). Двойные вольфраматы K, Rb, Cs с лантаном и их гидратные аналоги ($n=1,5$) с другими РЗЭ ($\text{Ln}=\text{La-Nd}$; $\text{M}=\text{K, Rb}$) обезвоживаются через стадию образования моногидратов [139,152].

Исследование состояния воды в гидратированных двойных молибдатах и вольфраматах РЗЭ и щелочных элементов проведено в работах

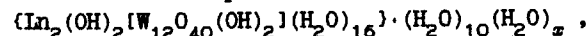
[144,149,150,154] методом ПМР. Практически во всех случаях, кроме $\text{NaSc}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, отмечен окклюдированный тип воды, содержание которой может меняться при старении осадка [154].

Методами, аналогичными описанным выше, синтезированы также двойные молибдаты и вольфраматы РЗЭ с аммонием, диметиламмонием, одновалентными серебром и таллием [121-128].

При исследовании взаимодействия нитратов РЗЭ (La, Nd) и кальция [136] (а в работе [137] - бария) с вольфраматом натрия в водных растворах не были обнаружены двойные вольфраматы. Первоначально осаждается нормальный вольфрамат РЗЭ, затем вольфрамат кальция (бария).

При использовании в качестве осадителя парамолибдата аммония авторы [161] выделили осадки соединений, которым приписали состав $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Концентрации исходных реагентов при их стехиометрических соотношениях составляли 0,1 М. Гидратный состав соединений уменьшался в следующем порядке: $n=10$ (La), $n=9$ (Pr), $n=8$ (Nd-Dy), $n=7$ (Ho-Lu, Y). Кристаллизационная вода удалялась при 183-265°C, а при 410-648°C происходила кристаллизация фаз, существующих в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$.

Пolemичен вопрос о "паравольфраматах" РЗЭ, которым разные авторы приписывают составы: $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{WO}_3$ [115], $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 7,4\text{WO}_3$ [159], $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{WO}_3$ [160]. В последней работе паравольфраматы синтезировали из растворов нитратов лантанидов и вольфрамата натрия, подкисленного до величины кислотности $[\text{H}^+]/[\text{WO}_4^{2-}]=1,17$, при которой паравольфрамат-ионы доминируют в растворе. Порядок сливания в данном случае играет большую роль, поэтому вольфраматный раствор приливали к раствору нитрата РЗЭ. При избытке вольфрамата натрия в исходной смеси, увеличении pH или изменении порядка сливания реагентов осаждается вторая фаза. Кристаллы соединений с лантаном и неодимом, полученные из смеси растворов с соотношением концентраций $[\text{Ln}_2\text{O}_3]/[\text{WO}_3]=0,1$ при нагревании до 60°C и последующем охлаждении до комнатной температуры, имели пластинчатый габитус, были оптически положительны. Из анализа спектров ПМР и ИК авторы [160] сделали заключение о вероятном составе:



отметив разный характер связывания молекул воды. Рентгеноструктурное исследование этих кристаллов не проводилось.

В заключение следует отметить, что кристаллохимия изо- и гетерополисоединений молибдена и вольфрама отличается разнообразием состава и строения этих сложных комплексных группировок [163-168]. Возможно, что некоторые из них входят в состав продуктов, осаждающихся в рентгеноаморфной форме и формально трактуемых (в силу химической традиции) как "нормальные" или "двойные" молибдаты и вольфраматы.

1.3. Гидротермальный метод

Гидротермальный метод применялся для синтеза простых молибдатов и вольфраматов РЗЭ и двойных молибдатов и вольфраматов щелочных металлов и РЗЭ составов $M\text{Ln}(\text{WO}_4)_2$ и $M_5\text{Ln}(\text{MoO}_4)_4$ только в работах, выполненных в Институте химии СО АН СССР [169-187] (табл.1.10).

Т а б л и ц а 1.10

Условия выращивания монокристаллов молибдатов и вольфраматов гидротермальным методом (изотермический режим)

Соединение	t, °C	Степень заполнения, %	Растворитель (со- держание, %)	Состав шихты $\text{Ln}_2\text{O}_3:\text{WO}_3$	Размер кристаллов, мм	Литература
1	2	3	4	5	6	7
$\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (Ln=Pr)	550	60	$\text{NaCl}(20)+$ $+\text{NH}_4\text{Cl}(10)$	1:3	1	[169]
(Ln=Pr)	525-550	40-60	$\text{LiCl}(\geq 35)$	$\text{LiPr}(\text{WO}_4)_2$	1	[165, 171]
(Ln=Ce, Nd)	525-550	50-60	$\text{LiCl}(\geq 35)$	1:3		[169]
(Ln=Ce, Pr, Nd)	550-600	40-50	$\text{LiCl}(20)+$ $+\text{NH}_4\text{Cl}(10)$	1:2	1	[171]
(Ln=Pr, Nd)	550-600	50-60	$\text{KCl}(20-25)+$ $+\text{NH}_4\text{Cl}(5-10)$	1:2	1	[170]
$\text{Pr}_4\text{W}_3\text{O}_{15}$	550-600	40-50	LiCl	1:2	1	[171]
$\text{LiLn}(\text{WO}_4)_2$ (Ln=La-Sm)	550	50-60	$\text{LiCl}(15-30)$	1:4	3	[174, 175]
(Ln=La-Lu)	525-550	50-60	$\text{LiCl}(20-30)$	1:4	3	[174, 176, 187]
$\text{NaLn}(\text{WO}_4)_2$	550		$\text{NaCl}(20-25)$	1:4	0,3	[176]

Т а б л и ц а 1.10 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
$\text{KLn}(\text{WO}_4)_2$	500-575		$\text{KCl}(20-25)+$ $+\text{NH}_4\text{Cl}(5)$	1:3	1	[176]
(Ln=Sm-Gd)	550	60-70	$\text{KCl}(20)+$ $+\text{NH}_4\text{Cl}(5)$	$\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3+$ $+\text{WO}_3$	1	[182]
$\text{KLn}(\text{WO}_4)_2$ (Ln=Sm-Er, Y, So)	550	50	$\text{KCl}(20)$	$\text{KLn}(\text{WO}_4)_2$	1	[178, 180]
$\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$	500-575	55-70	Li_2MoO_4	1:(3-5)	0,3x x0,3x10	[183]
$\text{KLn}(\text{MoO}_4)_2$	500-550	40-60	K_2MoO_4 (20-50)	1:(3-4)	1	[172, 185]
$\text{K}_5\text{Ln}(\text{MoO}_4)_4$	575-600		K_2MoO_4 (40-60)	1:(3-4)	1	[172, 184, 185]
$\text{RbPr}(\text{MoO}_4)_2$	580-600	40-50	$\text{Rb}_2\text{MoO}_4(20)$	1:(2-3)	5	[187]
$\text{RbLn}(\text{WO}_4)_2$ (Ln=Pr-Lu)	500-600	50-70	$\text{RbCl}(25)+$ $+\text{NH}_4\text{Cl}(5)$	$\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$	0,5	[181]
$\text{K}_{1-3x}\text{Ln}_{1+x}(\text{WO}_4)_2$ (Ln=La-Nd; x=0+0,17)	400-600 (80-160)	60-70	$\text{KCl}(10-15)$ $\text{KCl}(10-25)+$ $+\text{NH}_4\text{Cl}(10-25)$	1:(3-5) $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3+$ $+(0-2)\text{WO}_3$	0,3- 0,5	[177]

П р и м е ч а н и е. Время выдержки составляло 80-300 ч.

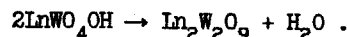
При использовании соответствующего аппаратного оформления (автоклав из нержавеющей стали с самоуплотняющимся затвором, снабженные "плавающими" платиновыми вкладышами, с объемом камеры до 150 см³) изучались условия кристаллизации различных фаз в водно-солевых системах типа $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-MCl-H}_2\text{O}$, $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-M}_2\text{MoO}_4\text{-H}_2\text{O}$. В изотермических условиях при спонтанном зарождении получены монокристаллы размерами до 1-5 мм.

Рассмотрим некоторые особенности получения молибдатов и вольфраматов гидротермальным методом.

Простые молибдаты и вольфраматы

Планомерного изучения кристаллизации соединений, образующихся в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--}\text{ЭО}_3$ в условиях гидротермального синтеза, не проводилось. Оксимолибдаты РЗЭ состава Ln_2MoO_6 и продукты их гидролиза LnOON , LnMoO_4OH получены одновременно с двойными молибдатами щелочных металлов и РЗЭ из водных растворов молибдатов щелочных металлов [171, 172]. Синтез оксивольфраматов РЗЭ состава $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ исследован в большей степени [169–171]. Эти соединения устойчивы в широком наборе растворителей (индивидуальные и смешанные водные растворы хлоридов аммония, щелочных металлов), области температур 450–550°C и давлений 500–1700 атм. Оптимальные условия синтеза для отдельных соединений приведены в табл. 1.10. Монокристаллы $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ получались в виде удлинённых призм размерами до 0,3–0,4 мм, чаще в виде слабо огранённых сростков, имеющих вид "гребешков", неправильных пластинок размерами до 1 мм [169].

При более низких температурах (400–450°C) в смешанных растворах KCl (20–25%) + NH_4Cl (5–10%) и при соотношении оксидов в шихте $\text{Ln}_2\text{O}_3 : \text{WO}_3 = 1:2$ образуются гидроксвольфраматы РЗЭ состава LnWO_4OH [170], которые можно рассматривать как продукты гидратации $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$. Термическое разложение LnWO_4OH происходит выше 600°C по схеме



На рис. 1.5 показаны поля кристаллизации различных фаз празеода при давлении 1100–1700 атм в интервале температур 400–600°C для

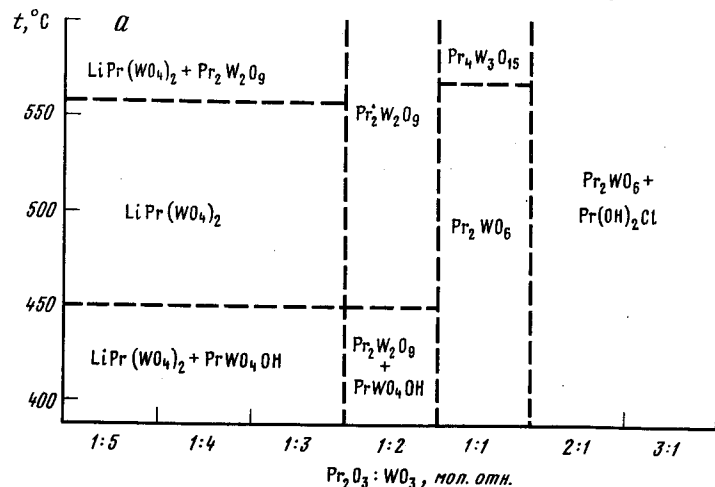
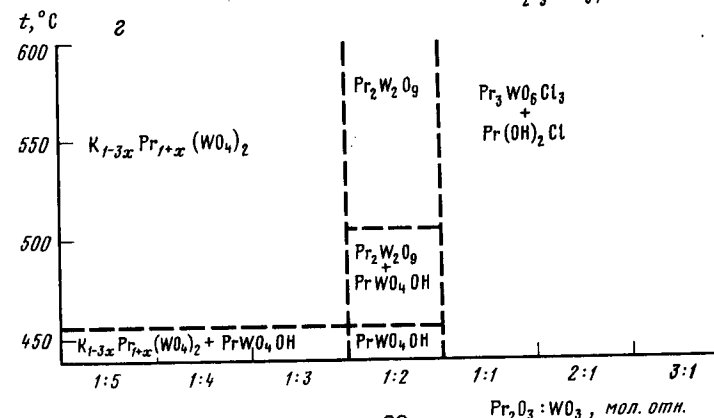
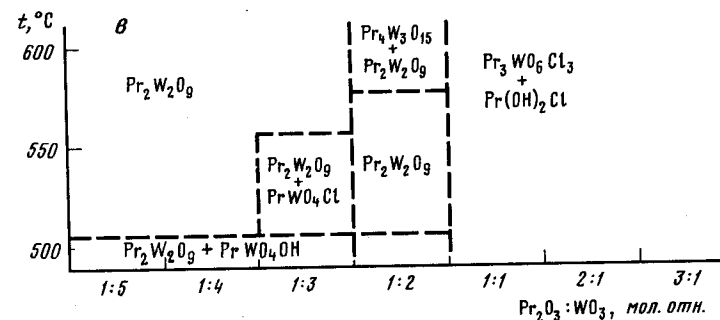
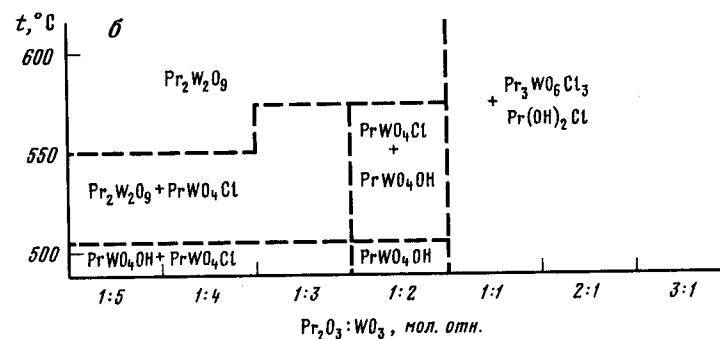


Рис. 1.5. Области спонтанной кристаллизации в гидротермальных системах $\text{Pr}_2\text{O}_3(\text{Pr}_6\text{O}_{11})\text{--}\text{WO}_3\text{--}\text{X--H}_2\text{O}$ [171]
X: а - 20% LiCl ; б - 5% NH_4Cl ; в - 20% LiCl + 10% NH_4Cl ; г - 20% KCl + 10% NH_4Cl .

различных систем. Массовые соотношения шихты и раствора составляли 1:10 и 1:5. Время синтеза зависело от температуры и изменялось в пределах 90–250 ч. Давление не оказывало существенного влияния на фазовый состав продуктов синтеза.

Двойные молибдаты и вольфраматы

Синтез двойных вольфраматов щелочных металлов и РЗЭ состава $\text{MLn}(\text{WO}_4)_2$ следует проводить в растворах хлоридов щелочных металлов и аммония из шихты, по составу отвечающей $\text{Ln}_2\text{O}_3 : \text{WO}_3 = 1:3 + 1:4$.



Кристаллы молибдатов щелочных металлов и РЗЭ наибольшего размера с большим выходом были получены при использовании в качестве растворителей растворов молибдатов щелочных металлов (см. табл.1.10).

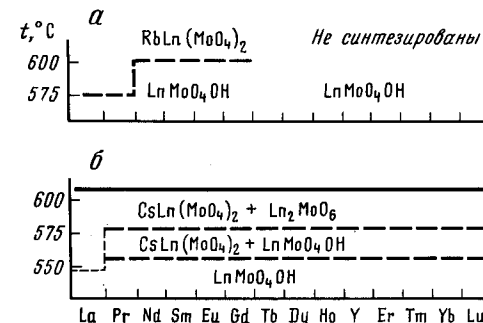
В гидротермальных системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--WO}_3\text{--MCl--H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Li--Rb}$) в изотермических условиях при температурах 500–600°C и давлениях 600–1700 атм были синтезированы кристаллы состава $\text{MLn}(\text{WO}_4)_2$ и $\text{K}_{1-3x}\text{Ln}_{1+x}(\text{WO}_4)_2$ (для $\text{Ln}=\text{La--Nd}$, где $x=0+0,17$). В качестве примесной фазы присутствовал гидроксвольфрамат LnWO_4OH [174–181].

Изучены закономерности фазообразования в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3\text{--K}_2\text{MoO}_4\text{--H}_2\text{O}$ в зависимости от температуры синтеза и соотношения $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{:MoO}_3$ в шихте (рис.1.6) [172,185,186]. Установлено, что, во-первых, в гидротермальных растворах при температурах до 525°C образуются основные молибдаты LnMoO_4OH [172]; выше 525–550°C эти соединения кристаллизуются в виде примеси с основными продуктами синтеза $\text{KLn}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{KLn}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Ln}_2\text{O}_3\text{:MoO}_3=1:4+1:3$) и Ln_2MoO_6 ($\text{Ln}_2\text{O}_3\text{:MoO}_3=1:2+1:1$). Во-вторых, увеличение температуры до 600°C приводит к образованию $\text{K}_5\text{Ln}(\text{MoO}_4)_4$ при использовании концентрированного раствора K_2MoO_4 . В-третьих, изменение концентраций растворов K_2MoO_4 в интервале 5–35% влияет только на размеры образующихся

кристаллов, составляющих 0,1 мм в 5–25%-ных; 0,3–0,5 мм в 20–35%-ных; 0,7–1 мм в 40–50%-ных растворах.

Двойные молибдаты рубидия и РЗЭ получены гидротермальным методом для $\text{Ln}=\text{La--Tb}$; из раствора молибдата цезия соединения состава $\text{CsLn}(\text{MoO}_4)_2$ выделены для всех РЗЭ (рис.1.7). В зависимости от условий синтеза в качестве сопутствующих фаз образуются LnMoO_4OH и Ln_2MoO_6 .

Рис.1.7. Области спонтанной кристаллизации в гидротермальных системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--M}_2\text{MoO}_4\text{--H}_2\text{O}$
M: α – Rb; б – Cs



Обобщая сказанное, сделаем некоторые выводы.

1. Наилучшими растворителями для гидротермального синтеза молибдатов и вольфраматов являются M_2EO_4 в молибдатных и MCl и NH_4Cl в вольфраматных системах. Концентрации рабочих растворов влияют главным образом на размеры получаемых кристаллов, соотношения исходных оксидов $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{:MoO}_3$ в загружаемой шихте и температуры ведения процесса – на количественное и качественное распределение продуктов синтеза.

2. Синтез двойных вольфраматов в растворах хлоридов щелочных металлов и аммония следует проводить из шихты, по составу отвечающей средним вольфраматам (1:3) или небольшому избытку оксида вольфрама (1:4). Низкие температуры синтеза (400–500°C) ведут к образованию соединений, содержащих анионы OH^- и Cl^- (PrWO_4OH и PrWO_4Cl), поэтому кристаллизацию двойных вольфраматов следует проводить при температурах выше 500°C. При температурах 550°C и выше, соотношения исходных компонентов в шихте 1:1, 2:3 и 1:2 из раствора хлористого лития преимущественно кристаллизуются двойные оксиды состава Ln_2WO_6 , $\text{Ln}_4\text{W}_3\text{O}_{15}$ и $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$.

3. В растворах молибдатов калия, рубидия и цезия для полного освобождения продуктов синтеза от полиоксидов молибдена и гидроксидов РЗЭ pH должен соблюдаться в пределах 7,5–10. При взаимодействии ионов РЗЭ с молибдат-анионами в гидротермальных растворах вплоть до температуры 550°C образуются кристаллы основных молибдатов состава LnMoO_4OH . Для получения безводных молибдатов щелочных металлов и РЗЭ температура кристаллизации должна превышать 550°C, в качестве шихты можно использовать соединения $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, Ln_2MoO_6 ; массовое соотношение шихта:растворитель=1:10.

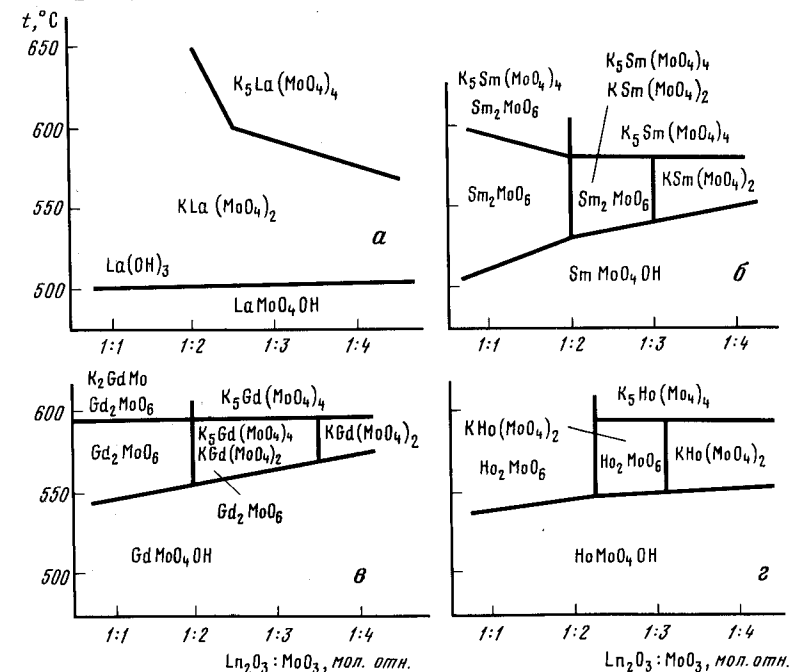


Рис.1.6. Области спонтанной кристаллизации в гидротермальных системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3\text{--K}_2\text{O--H}_2\text{O}$ [185]

Ln: α – La; б – Sm; в – Gd; г – Ho

1.4. Раствор-расплавный метод

Раствор-расплавный метод позволяет технически просто провести кристаллизацию сложных многокомпонентных систем на воздухе при температуре, существенно меньшей, чем температура плавления кристаллизующего вещества. Успешное использование раствор-расплавного метода определяется в основном подбором растворителя. Этим методом были выращены монокристаллы практически всех соединений, образующихся в системах M_2O_4 - $Ln_2(3O_4)_3$ (в большей степени это относится к соединениям состава $Mln(3O_4)_2$) и некоторых соединений, существующих в системах Ln_2O_3 - $3O_3$ (наиболее подробно изучена кристаллизация соединений Ln_23O_6).

В качестве лучших растворителей зарекомендовали себя молибдаты и вольфраматы щелочных элементов составов M_23O_4 и $M_23_2O_7$, в некоторых случаях использовались хлориды щелочных металлов [188-219].

Основные параметры роста молибдатов и вольфрамов РЗЗ даны в табл.1.11.

Простые молибдаты и вольфраматы

Для Ln_2WO_6 растворителем служили легкоплавкие вольфраматы щелочных элементов и цинка [189,190]. Для увеличения размера монокристаллов и выбора оптимальных составов растворителей были построены поля кристаллизации фазы Y_2WO_6 в системах Na_2O - Y_2O_3 - WO_3 и ZnO - Y_2O_3 - WO_3 (рис.1.8) [190]. При минимальных скоростях охлаждения (0,5 град/ч) размер кристаллов Ln_2WO_6 , выращенных из вольфраматы лития, достигал 15 мм. В системах с оксидами щелочных металлов растворимость Ln_2WO_6 при температурах до 1300°C оказалась наибольшей

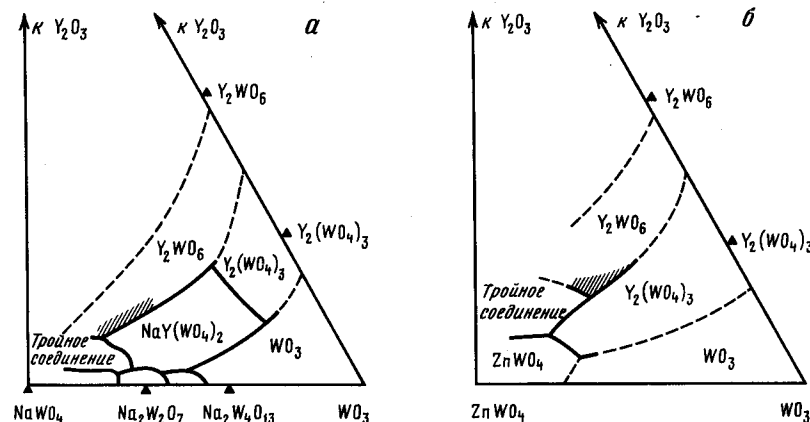


Рис.1.8. Поля кристаллизации фазы Y_2WO_6 в системах Na_2O - Y_2O_3 - WO_3 (а) и ZnO - Y_2O_3 - WO_3 (б) [190]

в Li-вольфраматыных расплавах и значительно снижалась при замене Li_2O на Na_2O и K_2O , но при этом уменьшался захват растворителя растущим кристаллом и улучшалось качество последнего. В платиновых тиглях объемом 25-100 мл при скорости охлаждения 5 град/ч вырастали кристаллы размерами 1-5 мм, а при скорости охлаждения 0,5-1 град/ч - до 10-15 мм.

Кристаллы оксимолибдатов РЗЗ состава Ln_2MoO_6 выращены методом спонтанной кристаллизации из растворов в расплаве легкоплавких щелочных молибдатов [191-193]. В работе [195] сообщалось о получении крупных кристаллов $Dy_2(MoO_4)_3$ из расплавов Li_2O - Dy_2O_3 - MoO_3 .

Двойные молибдаты и вольфраматы щелочных и редкоземельных элементов

Для выращивания кристаллов двойных молибдатов и вольфрамов в качестве растворителей используют хлориды, молибдаты, димолибдаты и дивольфраматы щелочных элементов (см. табл.1.11). Последние имеют более низкие температуры плавления (наибольший температурный интервал роста), хорошо растворяют при температурах выше 700°C двойные соли, не загрязняют кристаллы чужеродными анионами.

Шихта для роста представляет собой смесь исходных веществ [196] $x M_2CO_3 + y Ln_2O_3 + z 3O_3$ или предварительно синтезированные соединения, например $Mln(3O_4)_2$ и $M_23_2O_7$ [200-219], взятые в соотношении соединение:растворитель от 3:1 до 1:2.

Процесс роста осуществляется по схеме: 5-20-часовая выдержка при температурах 1100-1200°C (для гомогенизации расплава), медленное (2-6 град/ч) охлаждение расплава до 500-700°C (стадия роста), последующее охлаждение со скоростью 20-30 град/ч или в режиме охлаждения печи до комнатной температуры.

Кристаллизация из сильно концентрированных растворов проходит с большой скоростью, приводит к образованию значительного числа центров кристаллизации, блоков и газовых включений в кристаллах, захвату растворителя быстро растущими границами кристаллов.

На примере получения кристаллов $KY(MoO_4)_2$, обладающих совершенной спайностью по {100} и менее совершенной по {010}, было показано, что для кристаллов характерны следующие виды дефектов: блоки, включения и дислокации [202].

Использование затравок, ориентированных по направлению [100], в условиях высокой температурной стабильности, интенсивного перемешивания расплава и плоской поверхности раздела кристалл-расплав устраняет все названные дефекты.

Т а б л и ц а 1.11

Условия выращивания монокристаллов молибдатов и вольфраматов
раствор-расплавным методом

Соединение	Температура гомогенизации, °C (время, ч)	Интервал роста, °C	Скорость охлаждения, град/ч
1	2	3	4
$\text{Ln}_4\text{W}_3\text{O}_{15}$ (Ln=Pr, Nd)	950-1000 (10-24)	950-700	3-6
Ln_4WO_9	Изотермическое (1000-1100°C) испарение растворителя		
Ln_2WO_6 (Ln=La, Pr, Eu, Dy, Er, Tm)	1250	1250-900	2,5; 5
Yb	1300	1300-1000	5
Y	1300	1300-1000	5,2; 5; 1; 0,5
Y	1350	1350-1000	5
$\text{Ln}_6\text{MoO}_{12}$ (Ln=Ho, Dy)	1260 (13)	1250-1000	2,5
Ln_2MoO_6 (Ln=La, Pr)	1250	1250-1000	
Pr	1270 (20)	1270-730	1,2
Nd	1250	1250-1000	
Sm, Dy, Ho)	1260	1260-1000	
Ln_2MoO_6 (Ln=Sm)	1260(13)	1260-650	
Tb	1280	1280-1000	
Dy	1260(13)	1260-1000	
Eu, Er-Lu, Y)	1350	1350-1000	
Ln_2MoO_6	1100	1100-850	3
	950	950-700	3-6
$\text{Dy}_2(\text{MoO}_4)_3$	1000 (24)	1000-800	5
$\text{Li}_7\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8$			
$\text{LiLn}(\text{WO}_4)_2$ (Ln=So)	1100	1100-600	5
Ln=La-Lu	1200	1000-600	3
Ln=Nd)	1150 (10)	1150-500	5
$\text{Na}(\text{La}, \text{Nd})(\text{WO}_4)_2$	1150 (10)	1150-500	5
$\text{Na}_5\text{Ln}(\text{WO}_4)_4$			
Ln=Nd	720	720-680	2
Ln=Lu	1200	1200-600	3
$\text{LiGd}_3(\text{MoO}_4)_5$	1150	1150-800	3

Состав шихты (мол.%)	Размер кристаллов, мм	Литература
5	6	7
(10-50%)KCl+(90-50%)($\text{Ln}_2\text{O}_3+2\text{WO}_3$)	4-5	[170]
(50-80%)NaCl+(50-20%)($\text{La}_2\text{O}_3+3\text{WO}_3$)	3-4 (иглы)	[189]
$11\text{La}_2\text{O}_3+33,5\text{Li}_2\text{O}+55,5\text{WO}_3$	0,5-5	[189,190]
$8\text{Ln}_2\text{O}_3+35\text{Li}_2\text{O}+57\text{WO}_3$	1-2	[189,190]
$9,5\text{Yb}_2\text{O}_3+32,25\text{Li}_2\text{O}+58,25\text{WO}_3$	0,5-15	[189,190]
$20\text{Y}_2\text{O}_3+19\text{ZnO}+61\text{WO}_3$	5	[189,190]
$7,8\text{Ln}_2\text{O}_3+48,5\text{K}_2\text{O}+43,7\text{MoO}_3$	1-2	[191]
$8\text{Ln}_2\text{O}_3+38\text{Na}_2\text{O}+54\text{MoO}_3$	10 (пластины)	[192]
$8,7\text{Pr}_2\text{O}_3+47,9\text{K}_2\text{O}+43,4\text{MoO}_3$	3x3x0,2	[191]
$10\text{Nd}_2\text{O}_3+33,3\text{Li}_2\text{O}+56,5\text{MoO}_3$	10 (пластины)	[192]
$10\text{Ln}_2\text{O}_3+32\text{Li}_2\text{O}+58\text{MoO}_3$	2-3 (призмы)	[192]
$7,6\text{Sm}_2\text{O}_3+39,5\text{K}_2\text{O}+52,9\text{MoO}_3$	3x3x1	[191]
$4,5\text{Tb}_4\text{O}_7+33,5\text{Li}_2\text{O}+57,5\text{MoO}_3$		[192]
$7,3\text{Dy}_2\text{O}_3+39,7\text{K}_2\text{O}+53\text{MoO}_3$	3x3x1	[191]
$10,5\text{Ln}_2\text{O}_3+31,5\text{Li}_2\text{O}+58\text{MoO}_3$	2-3	[192]
Растворитель - хлориды щелочных металлов		
То же		[194]
$15\text{Dy}_2\text{O}_3+3,5\text{Li}_2\text{O}+81,5\text{MoO}_3$	35x35x1	[195]
$(10-15)\text{Li}_2\text{MoO}_4+\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$		[35]
$6,2\text{Sc}_2\text{O}_3+37,5\text{Li}_2\text{WO}_4+56,3\text{WO}_3$		[196]
$20\text{Ln}_2\text{O}_3+20\text{Li}_2\text{WO}_4+60\text{WO}_3$	5	[197]
$(30-31)\text{Li}_2\text{CO}_3+(2-5)\text{Nd}_2\text{O}_3+(65-67)\text{WO}_3$	8x6x5	[197]
$30\text{Na}_2\text{CO}_3+(5-x)\text{LaO}+x\text{Nd}_2\text{O}_3+65\text{WO}_3$ (x=0-5)		[198]
$50\text{Na}_2\text{WO}_4+50\text{Na}_5\text{Nd}(\text{WO}_4)_4$	1,5	[199]
$25\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7+75(5\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{Lu}_2\text{O}_3+8\text{WO}_3)$		[200]
$7,7\text{Li}_2\text{MoO}_4+23,1\text{Gd}_2\text{O}_3+69,2\text{MoO}_3$		[201]

Т а б л и ц а 1.11 (продолжение)

1	2	3	4
$KLn(MoO_4)_2$			
$Ln=Dy$	1170 (15)	1170-700	1-1,7
	1000 (10)	1000-950	1-1,5
	1150 (2)	1150-700	5
	1280 (2)	1280-900	3,5
$Ln=Er$	1010 (12)	1010-520	1-1,5
$Ln=Nd$	1270 (20)	1270-740	1,2-1,8
$KY(MoO_4)_2$	1000	950-700	3; 6
$KEu(MoO_4)_2$	1100 (15-20)	1100-600	3-5
$\gamma-KNd(MoO_4)_2$	1000	800-650	2
$KLn(MoO_4)_2$			
($Ln=La-Nd$)	1100	1100-600	3-5
$KLn(WO_4)_2$ ($Ln=La$	700	700-500	3-5
Pr	750	700-500	3-5
Nd)	800	800-500	3-5
$K_5Ln(MoO_4)_4$	700	600-400	10
($Ln=Sm$)	1100	1100-900	10
		900-550	2,5-3
$\beta-K_5Yb(MoO_4)_4$	710	710-650	4
$KLn(WO_4)_2$	1100	1100-700	3-5
($Ln=Nd$	1200	1000-700	3
Y)	1150 (10)	1150-500	5
	1100	1100-700	3
$RbSo(\vartheta O_4)_2$			
($\vartheta=Mo, W$)	1200	1200-700	3-5
$RbLa(WO_4)_2$	1200	1000-600	3-5
	760	720-500	3-5
$RbNd(WO_4)_2$	900-950	840-650	3-5
$RbLn(WO_4)_2$	1200 (25)	1100-700	3-5
$CsLn(WO_4)_2$			
($Ln=La-Dy$)	950	950-750	2
($Ln=Er-Yb$)	950	950-750	2
$CsLn(MoO_4)_2$	1100	1100-700	3
$Pb_2Gd_4Mo_{10}$	1280 (9)	1280-800	5
$Pb_4Gd_6Mo_{22}$	1270 (24)	1270-870	6

5	6	7
$6,4Dy_2O_3+69,5MoO_3+24,1K_2O$	$2x3x0,1$	[191]
$7,0Dy_2O_3+62,5MoO_3+30,5K_2O$	$2x3x1$	
$8,5Dy_2O_3+63,4MoO_3+28,1K_2O$		
$8,6Dy_2O_3+63,2MoO_3+20,8K_2O+8,4B_2O_3$		
$1,8Dy_2O_3+72,4MoO_3+24,2K_2O+1,7Al_2O_3$		
$7,1Er_2O_3+71,5MoO_3+21,5K_2O$		[191]
$8,2Er_2O_3+63,6MoO_3+28,2K_2O$		
$8,2Nd_2O_3+70,6MoO_3+21,2K_2O$	$2x1x0,5$ (20 шт)	[191]
$9,1Nd_2O_3+63,1MoO_3+27,8K_2O$	$15x8x4$ (1 кристалл)	
$33,3KY(MoO_4)_2+33,3K_2MoO_4+33,4MoO_3$	$20x10x2$	[202]
$16,6Y_2(MoO_4)_3+50,4K_2MoO_4+33MoO_3$		
$(25-33)K_2Mo_2O_7+(67-75)KEu(MoO_4)_2$		[203]
$71,5K_2Mo_2O_7+28,5KNd(MoO_4)_2$		
$(25-33)K_2Mo_2O_7+(67-75)KLn(MoO_4)_2$		[204]
$66,7K_2W_2O_7+33,3KLa(WO_4)_2$		[179]
$66,7K_2W_2O_7+33,3KPr(WO_4)_2$		
$66,7K_2W_2O_7+33,3KNd(WO_4)_2$		
$(60-40)K_2Mo_2O_7+(40-60)K_5Ln(MoO_4)_4$	$10x10x2$	[43]
$67K_2Mo_2O_7+33K_5Sm(MoO_4)_4$	$10x10x0,5$	
$K_5Yb(MoO_4)_4$	$7x5x0,5$	[42]
$67K_2WO_4+WO_3+33KLn(WO_4)_2$		[205]
$67K_2WO_4+WO_3+33KNd(WO_4)_2$		[205]
		[197]
$(30-31)K_2CO_3+(2-5)Y_2O_3+(65-67)WO_3$	6	[206]
$33K_2W_2O_7+67KY(WO_4)_2$	10	
$50Rb_2\vartheta_2O_7+50RbSo(\vartheta O_4)_2$		[207]
		[208]
$(90,5-95,5)Rb_2W_2O_7+(4,5-9,5)RbNd(WO_4)_2$	$10x10x30$	[209]
$(67-75)Rb_2W_2O_7+(25-33)RbLn(WO_4)_2$		[210]
$50Cs_2W_2O_7+50CsLn(WO_4)_2$	$10x15x1$	[211]
$33,3Cs_2WO_4+33,3CsLn(WO_4)_2+33,4CsCl$	$3x6x0,5$	
$75Cs_2Mo_2O_7+25CsLn(WO_4)_2$		[212]
$4Gd_2O_3+17,6MoO_3+75,9PbO+2,5PbO_2$	$2x3x0,2$	[213]
$72,5Gd_2O_3+2,5MoO_3+23,2PbO+1,7PbO_2$	$1x0,2x0,2$	[213]

Таблица 1.11 (окончание)

1	2	3	4
Ho_2MoO_6	1290 (24)	1290-1000	2
$\text{Pb}_x\text{Nd}_{2-2x}\text{MoO}_4\text{O}_{2-2x}$	1100	1090-1000	5

1.5. Кристаллизация из собственного расплава

Этот метод применялся в основном для выращивания монокристаллов соединений с конгруэнтным характером плавления и сравнительно низкими (не более 1500°C) температурами кристаллизации. В качестве контейнеров использовали платиновые или иридиевые тигли, которые в рабочих камерах нагревали посредством индукционных токов. Скорости вытягивания затравочного кристалла составляли 2-8 мм/ч, скорости вращения менялись от 0 до 120 об/мин.

Метод кристаллизации из собственного расплава особенно хорошо разработан для выращивания монокристаллов $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ [220-224]. У монокристаллов молибдата гадолиния и изоструктурных ему соединений отмечается совершенная спайность в трех взаимно перпендикулярных направлениях: [001], [110] и [110], что затрудняет процесс роста. Для $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{Ln}=\text{Pr}-\text{Ho}$) авторами работ [221, 224] показано, что дефектность в кристаллах обусловлена испарением оксида молибдена (VI), наличием включений фаз Gd_2MoO_6 и $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ (фаза М, см. главу 2, табл.2.2), а также частиц платины.

Авторами работы [225] методом Чохральского изучена кристаллизация твердых растворов состава $\text{Gd}_{2(1-x)}\text{Ln}_{2x}(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{Ln}=\text{Ce}-\text{Lu}$), установлены пределы растворимости и коэффициент распределения иона Ln^{3+} в матрице, изменения температуры фазового превращения (точка Кюри) в зависимости от состава (x) и Ln твердых растворов.

Исследование монокристаллов $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln}=\text{La}-\text{Eu}$) показало [111], что причиной дефектообразования в них является наличие частиц непрореагировавших исходных компонентов (WO_3 и Ln_2O_3).

Методом Чохральского были получены кристаллы высокого оптического качества на основе конгруэнтно плавящихся соединений $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$ [226], $\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$ [227], $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ [228, 229], $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ [230, 231], $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2$ [232, 233], $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ [55], на основе соединений с инконгруэнтным типом плавления или имеющих полиморфные превращения вблизи температуры плавления: $\text{K}_5\text{Nd}(\text{MoO}_4)_4$ [234], $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ [235], $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$ [236, 237], $\text{MNd}(\text{WO}_4)_2$ ($\text{M}=\text{Rb}, \text{Cs}$) [239], $\text{CsLa}(\text{WO}_4)_2$ [240], в том числе и легированные ионами Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} .

5	6	7
$42,3\text{Ho}_2\text{O}_3+26,2\text{MoO}_3+28,2\text{PbO}+3,3\text{PbO}_2$	8x5x1	
$88\text{PbMoO}_4+12\text{Nd}_2\text{MoO}_6$		[214]

Процесс вытягивания монокристаллов в последнем случае ведется из раствора в расплаве в интервале температур, определяемом из фазовой диаграммы, при небольших скоростях роста кристалла, в малых температурных градиентах в зоне роста. Для поддержания постоянного диаметра растущего кристалла расплав охлаждается со скоростью, рассчитанной по кривой ликвидуса [234].

ЛИТЕРАТУРА

1. Тюшевская Г.И., Афонский Н.С., Спирин В.И. // Докл. АН СССР. 1966. Т.170. С.859-862.
2. Роде Е.Я., Карпов В.Н. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1966. Т.2. С.683-687.
3. Иванова М.М., Балагина Г.М., Роде Е.Я. // Там же. 1970. Т.6. С.914-915.
4. Резник Е.М., Иванова М.М. // Журн. неорган. химии. 1976. Т.21. С.522-527.
5. McCarthy G.J., Fisher R.D. // Mater. Res. Bull. 1971. Vol.6. P.591-602.
6. Yoshimura M., Rouanet A., Stblende F., Suzuki T. // High Temp.-High pressure. 1975. Vol.7. P.227-231.
7. Chang L.L.I., Phillips B. // Inorg. chem. 1964. Vol.3. P.227-234.
8. Трунов В.К., Кудин О.В. // Журн. неорган. химии. 1977. Т.22. С.1184-1187.
9. Beaury O., Faucher M., Teste de Sagey G. // Acta crystallogr. B. 1981. Vol.37. P.1166-1170.
10. Плосцев В.Е., Амосов В.М. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1966. №5. С.90-97.
11. Britzner L.N., Sletight A.W. // Mater. Res. Bull. 1973. Vol.8. P.1269-1273.
12. Nassau K., Levinstein H.J., Lotacono J.M. // J. Phys. and Chem. Solids. 1965. Vol.26. P.1805-1816.
13. Yoshimura M., Morikawa H., Miyake M. // Mater. Res. Bull. 1975. Vol.10. P.1221-1224.
14. Yoshimura M., Sata T., Nakamura T. // J. Chem. Soc. Jap. 1973. Vol.12. P.2287-2293.

15. Роде Е.Я., Лысанова Г.В., Готман Л.З. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1971. Т. 7. С. 2101-2103.
16. Лысанова Г.В., Готман Л.З., Евдокимова Н.Г. // Там же. С. 2025-2028.
17. Fournier J.P., Fournier I., Kohlmueller R. // Bull. Soc. chim. France. 1970. Vol. 21. P. 4277-4283.
18. Андришин А.И., Беляев Р.А., Беляков А.И. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1976. Т. 12. С. 874-876.
19. Megumi K., Yumoto H., Ashida S., Akiyama S., Furuhata Y. // Mater. Res. Bull. 1974. Vol. 9. P. 391-400.
20. Britzner L.N., Sleight A.W., Lits M.S. // J. Solid State Chem. 1972. Vol. 5. P. 186-190.
21. Роде Е.Я., Лысанова Г.В., Кузнецов В.Г., Готман Л.З. // Журн. неорганической химии. 1968. Т. 13. С. 1295-1302.
22. Дробышев А.А., Пономарев В.И., Фролкина И.Т., Белов Н.В. // Кристаллография. 1970. Т. 15. С. 461-465.
23. Гулько П.В., Караулов А.Г., Тарануха Н.М., Гавриш А.М. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1973. Т. 9. С. 1766-1769.
24. Дробышев А.А., Фролкина И.Т. // Кристаллография. 1970. Т. 15. С. 803-807.
25. Keve E.T., Abrahams S.C., Bernstein J.L. // J. Chem. Phys. 1971. Vol. 54. P. 3185-3194.
26. Дробышев А.А., Токашпольский Ю.Я., Сафонов А.И. и др. // Кристаллография. 1968. Т. 13. С. 1100-1102.
27. Евдокимов А.А., Елисеев А.А., Мурашов В.А., Холченко Г.П. // Журн. неорганической химии. 1981. Т. 26. С. 3098-3102.
28. Рыбакова Т.П. Фазовые диаграммы систем молибдат щелочного металла-молибдат редкоземельного элемента: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1974. 14 с.
29. Бобкова М.В. Условия образования и некоторые свойства двойных молибдатов редкоземельных элементов иттриевой подгруппы с рубидием и цезием: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1971. 18 с.
30. Трунов В.К., Евдокимов А.А., Рыбакова Т.П., Березина Т.А. // Журн. неорганической химии. 1979. Т. 24. С. 168-175.
31. Рыбакова Т.П., Трунов В.К. // Там же. 1973. Т. 18. С. 484-488.
32. Рыбаков В.К., Трунов В.К. // Там же. С. 3152-3155.
33. Трунов В.К., Евдокимов А.А. // Кристаллография. 1974. Т. 19. С. 994-997.
34. Клевцова Р.Ф., Харченко Л.Д., Ефремов В.А. и др. // Там же. 1979. Т. 24. С. 446-454.
35. Козеева Л.П., Клевцов П.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1972. Т. 8. С. 1328-1329.
36. Ипатова Е.И., Клевцова Р.Ф., Соловьева Л.П., Клевцов П.В. // Журн. структурной химии. 1982. Т. 23. С. 115-119.

37. Ковба Л.М., Муравьева И.А., Трунов В.К., Стипин В.И. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 175. С. 1290-1292.
38. Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П., Гетьман Е.И. // Журн. неорганической химии. 1969. Т. 14. С. 596-597.
39. Голуб А.М., Асанязов К.И., Кисель Н.В., Мохосоев М.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1970. Т. 6. С. 170-173.
40. Мохосоев М.В., Гетьман Е.И., Кокот Н.Ф. // Там же. 1969. Т. 5. С. 1107-1109.
41. Трунов В.К. // Журн. неорганической химии. 1975. Т. 20. С. 1974-1978.
42. Ефремов В.А., Гижинский А.Р., Трунов В.К. // Кристаллография. 1975. Т. 20. С. 138-141.
43. Лазорак В.И., Ефремов В.А., Гижинский А.Р. // Журн. неорганической химии. 1979. Т. 24. С. 2668-2673.
44. Бобкова М.В., Савельева М.В., Шатно И.В. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1972. Т. 15. С. 654-657.
45. Мохосоев М.В., Гетьман Е.И., Алексеев Ф.П. // Журн. неорганической химии. 1969. Т. 14. С. 3205-3210.
46. Стипин В.И., Рыбаков В.К., Трунов В.К. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 194. С. 830-833.
47. Рыбаков В.К. Двойные молибдаты и вольфраматы рубидия и цезия и редкоземельных элементов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1971. 15 с.
48. Мохосоев М.В., Гетьман Е.И., Алексеев Ф.П. // Журн. неорганической химии. 1969. Т. 14. С. 2978-2981.
49. Петров К.И., Воронская Г.Н., Шатно И.В., Савельева М.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1970. Т. 6. С. 515-518.
50. Вакулюк В.В., Евдокимов А.А., Березина Т.А. // Журн. неорганической химии. 1982. Т. 27. С. 1812-1814.
51. Евдокимов А.А., Трунов В.К. // Там же. 1973. Т. 18. С. 2834-2840.
52. Евдокимов А.А., Трунов В.К. // Там же. 1974. Т. 19. С. 232-234.
53. Вакулюк В.В., Евдокимов А.А., Холченко Г.П. // Там же. 1982. Т. 27. С. 1802-1806.
54. Мадер А.А., Грошенко Н.А., Балакирева Т.П. и др. // Кристаллография. 1979. Т. 24. С. 973-977.
55. Вакулюк В.В., Фомичев В.В., Евдокимов А.А. // Журн. неорганической химии. 1983. Т. 28. С. 650-653.
56. Fauric I.P. // Bull. Soc. Chim. France. 1971. Vol. 11. P. 3865-3868.
57. Варфоломеев М.Б., Амичев Б.Д. // Журн. неорганической химии. 1975. Т. 20. С. 1989-1990.
58. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1982. Т. 4, Кн. 2. 560 с.
59. Физико-химические свойства окислов / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
60. Гвельсман Г.Г., Цагарелишвили Д.Ш., Набирадзе А.А. Термодинами-

- ка кислородных соединений редкоземельных металлов при высоких температурах. Тбилиси: Мецниереба, 1983. 240 с.
61. Гетьман Е.И., Мохосоев М.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1968. Т. 4. С. 1743-1748.
 62. Гетьман Е.И., Мохосоев М.В. // Там же. С. 1554-1557.
 63. Алексеев Ф.П., Гетьман Е.И., Кошечев Г.Г., Мохосоев М.В. // Журн. неорганической химии. 1969. Т. 14. С. 2954-2958.
 64. Мохосоев М.В., Гетьман Е.И. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1969. Т. 5. С. 908-913.
 65. Алексеев Ф.П., Гетьман Е.И., Кошечев Г.Г., Мохосоев М.В. // Укр. хим. журн. 1973. Т. 39. С. 655-658.
 66. Мохосоев М.В., Гетьман Е.И., Алексеев Ф.П., Лобода С.Е. // Журн. неорганической химии. 1973. Т. 18. С. 593-595.
 67. Лазарев В.М. Исследование термодинамических свойств нормальных молибдатов R₃Mo₂O₇, Y₂Mo₂O₇: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1977. 18 с.
 68. Супонинский Ю.Л., Лазарев В.М., Карачетянц М.Х. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. С. 3055-3057.
 69. Shapton R. // Acta Crystallogr. A. 1976. Vol. 32. P. 751-767.
 70. Клименко А.Н., Марин В.П., Меньшенин Д.В., Сенкевич А.В. // Физика диэлектрических материалов. М.: МИРЭА, 1985. С. 112-125.
 71. Плещев В.Е., Амосов В.М. // Журн. неорганической химии. 1968. Т. 13. С. 2421-2427.
 72. Амосов В.М., Плещев В.Е. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1968. Т. 4. С. 1309-1314.
 73. Плещев В.Е., Амосов В.М. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1970. Т. 13. С. 89-94.
 74. Мудрецова С.Н. Термодинамические свойства вольфраматов неодима и гадолиния: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1970. 19 с.
 75. Васильева И.А., Мудрецова С.Н., Киреева И.М. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1968. Т. 4. С. 1315-1318.
 76. Kuribayashi K., Sata T. // Rep. Res. Lab. Eng. Mater. Tokyo Inst. Technol. 1979. Vol. 4. P. 83-88.
 77. Васильева И.А., Мудрецова С.Н. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. С. 3070-3072.
 78. Чантуришвили Л.Д., Надирадзе А.А., Гвелесиани Г.Г. // Сообщ. АН ГССР. Физ. химия. 1978. Т. 92. С. 645-648.
 79. Чантуришвили Л.Д., Надирадзе А.А., Гвелесиани Г.Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. Т. 4. С. 135-140.
 80. Васильева И.А., Мудрецова С.Н. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. С. 2675.
 81. Васильева И.А., Мудрецова С.Н., Маличенко Е.И. // Там же. 1973. Т. 47. С. 2443-2444.

82. Омиадзе И.С., Надирадзе А.А., Гвелесиани Г.Г. // Изв. АН ГССР. Сер. хим. 1978. Т. 4. С. 338-345.
83. Ченцов В.Н., Левицкий В.А. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1976. Т. 12. С. 292-296.
84. Левицкий В.А., Ченцов В.Н., Хекимов Д.А., Герасимов Я.И. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. С. 596-600.
85. Левицкий В.А., Ченцов В.Н., Марин В.П. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1980. Т. 16. С. 1829-1833.
86. Надирадзе А.А., Гвелесиани Г.Г., Абшидзе Т.Д., Багдавадзе Д.И. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по калориметрии и хим. термодинамике. Тбилиси, 1982. С. 314-316.
87. Левицкий В.А., Клименко А.Н., Марин В.П. и др. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 1350-1354.
88. Марин В.П., Клименко А.Н., Левицкий В.А. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1984. Т. 20. С. 461-465.
89. Levitskii V.A., Chentsov V.N., Scolts Yu.Ya., Gerasimov Ya.I. // Rev. intern. hautes temp. et refract. 1980. Vol. 17. P. 82-98.
90. Левицкий В.А., Ченцов В.Н., Сколис Д.Я. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1980. Т. 16. С. 949-952.
91. Абшидзе Т.Д., Надирадзе А.А., Гвелесиани Г.Г. // Термодинамическое исследование неорганических материалов. Тбилиси: Мецниереба, 1980. Вып. 1. С. 82-87.
92. Абшидзе Т.Д., Надирадзе А.А., Гвелесиани Г.Г. // Сообщ. АН ГССР. Физ. химия. 1981. Т. 103. С. 617-620.
93. Ченцов В.Н., Левицкий В.А., Трунов В.К., Герасимов Я.И. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 217. С. 884-887.
94. Левицкий В.А., Ченцов В.Н., Клименко А.Н. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1980. Т. 16. С. 2172-2176.
95. Kuribayashi K., Sata T. // Bull. Soc. Chem. Jap. 1977. Vol. 50. P. 2932-2934.
96. Borchardt H.J. // Inorg. Chem. 1963. Vol. 2. P. 170-173.
97. Yoshimura M., Stblende F., Rouanet A., Foëx M. // Rev. intern. hautes temp. et refract. 1975. Vol. 12. P. 215-219.
98. Yoshimura M., Yamaguchi M., Saito S. // J. Ceram. Soc. Jap. 1984. Vol. 92. P. 425-430.
99. McCarthy G.J., Fisher R.D., Johnson G.G., Gooden I.E. // NBS Spec. Publ. 1972. Vol. 364. P. 397-411.
- 99а. Клименко А.Н. // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33. С. 2083-2088.
100. Плещев В.Е., Амосов В.М. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 157. С. 131-134.
101. Плещев В.Е., Амосов В.М. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1965. Т. 1. С. 1155-1159.
102. Амосов В.М., Плещев В.Е. // Журн. неорганической химии. 1967. Т. 12. С. 1125-1128.

103. Амосов В.М., Плющев В.Е. // Журн. прикл. химии. 1968. Т. 41. С. 1637-1643.
104. Плющев В.Е., Амосов В.М. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1966. Т. 2. С. 1460-1466.
105. Волков А.И., Комиллово О.Н., Купреев В.Н., Новиков Г.И. // Химия и химическая технология. Минск, 1984. № 12. С. 103-105.
106. Мохосоев М.В., Гетьман Е.И. // Журн. неорганической химии. 1969. Т. 14. С. 2351-2355.
- 106а. Мохосоев М.В., Кривобок В.И., Алейкина С.М. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1967. Т. 3. С. 1657-1660.
- 106б. Ковеева Л.П., Клевцов П.В. // Там же. 1972. Т. 11. С. 1958-1961.
107. Урасаев Ф.Х., Аббакумов Е.Г., Чумаченко Д.В., Болдырев В.В. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1985. Т. 15. С. 59-64.
108. Mellor I.W. // A Comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. L.; N.-Y.; Toronto, 1931. Vol. 11. 773 p.
109. Hitchcock F.R.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. Vol. 17. P. 483-494, 520-537.
110. Vickers R.C. // J. Chem. Soc. 1949. Vol. 10. P. 2501-2505.
111. Давиденко Н.К., Комашко Г.А., Яценевский К.Б. // Журн. неорганической химии. 1968. Т. 13. С. 117-122.
112. Saxena R.S., Mittal M.L. // J. Electroanal. Chem. 1963. Vol. 5. P. 287-291.
113. Saxena R.S., Mittal M.L. // Ztschr. anorg. und allgem. Chem. 1963. Bd. 324. S. 208-213.
114. Gupta C.M. // Bull. Acad. Pol. Sci. 1965. Vol. 13. P. 167-169.
115. Saxena R.S., Sharma O.P. // Experientia. 1966. Vol. 22. P. 383-385.
116. Разгон Е.С. Физико-химическое исследование в области синтеза и некоторые свойства двойных вольфраматов редкоземельных и щелочных элементов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1971. 20 с.
117. Голуб А.М., Максим В.И., Перепелица А.П. и др. // Химические свойства соединений редкоземельных элементов. М.: Наука, 1973. С. 42-45.
118. Абжиева Е.М. Синтез из растворов и некоторые свойства средних молибдатов редкоземельных элементов Gd-Lu, Y и двойных с литием, натрием и калием: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1972. 18 с.
119. Кривобок В.И., Пупейко Т.И., Рованцев Г.М. // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31. С. 2567-2572.
120. Голуб А.М., Перепелица А.П., Максим В.И., Каминиченко А.М. // Химические свойства соединений редкоземельных элементов. М.: Наука, 1973. С. 38-40.
121. Зайцев Б.Е., Захарикова Е.И., Иванов-Эмин Б.Н., Черенкова Г.И. // Журн. неорганической химии. 1969. Т. 14. С. 1493-1496.
122. Schwing-Weil M.-I. // Bull. Soc. chim. France. 1975. Vol. 15. P. 1754-1761.
123. Иванов-Эмин Б.Н., Захарикова Е.И. // Журн. неорганической химии. 1969. Т. 14. С. 145-149.
124. Максим В.И., Голуб А.М., Капшук А.А. // Там же. 1976. Т. 21. С. 2384-2389.
125. Мохосоев М.В., Горбачук А.Д., Перепелица А.М., Алексеев Ф.П. // Там же. 1980. Т. 25. С. 2407-2409.
126. Голуб А.М., Перепелица А.П., Слободник Н.С., Попель П.П. // Там же. 1976. Т. 21. С. 1142-1144.
127. Максим В.И., Голуб А.М., Кириллов С.А. // Там же. С. 2702-2708.
128. Перепелица А.П., Голуб А.М. // Там же. С. 2918-2923.
129. Голуб А.М., Перепелица А.П., Максим В.И. // Там же. 1977. Т. 22. С. 115-119.
130. Голуб А.М., Аганиязов К.С., Манк В.В., Щербак Я.Я. // Журн. эксперим. и теорет. химии. 1967. Т. 3. С. 494-497.
131. Разгон Е.С., Плющев В.Е. // Химические свойства соединений редкоземельных элементов. М.: Наука, 1973. С. 29-31.
132. Голуб А.М., Максим В.И., Перепелица А.П., Говоров А.А. // Там же. С. 40-42.
133. Голуб А.М., Перепелица А.П., Говоров А.А. // Журн. неорганической химии. 1971. Т. 16. С. 660-664.
134. Голуб А.М., Аганиязов К.С., Кисель Н.Г. // Там же. 1969. Т. 14. С. 348-352.
135. Абжиева Е.М., Шатно И.В., Плющев В.Е. и др. // Там же. 1975. Т. 20. С. 1561-1565.
136. Мохосоев М.В., Рябуха А.А., Розанцев Г.М. // Там же. 1971. Т. 16. С. 2421-2425.
137. Рябуха А.А., Мохосоев М.В., Кривобок В.И. // Там же. 1972. Т. 17. С. 821-824.
138. Аношина Н.П., Комиссарова Л.Н., Тетерин Э.Г. и др. // Там же. 1969. Т. 14. С. 3199-3204.
139. Разгон Е.С., Плющев В.Е. // Там же. С. 3114-3117.
140. Абжиева Е.М., Шатно И.В., Плющев В.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1972. Т. 15. С. 1131-1135.
141. Абжиева Е.М., Шатно И.В., Плющев В.Е. // Там же. 1975. Т. 18. С. 1685-1688.
142. Мохосоев М.В., Кривобок В.И., Алейкина С.М. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1967. Т. 3. С. 1657-1660.
143. Абжиева Е.М., Шатно И.В., Плющев В.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1969. Т. 12. С. 1307-1310.
144. Голуб А.М., Аганиязов К.С., Кисель Н.Г., Мохосоев М.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1970. Т. 6. С. 170-172.

145. Авжиева Е.М., Шатно И.В., Плющев В.Е., Шийко О.М.// Изв.вузов. Химия и хим.технология.1971.Т.14.С.179-182.
146. Авжиева Е.М., Шатно И.В., Плющев В.Е. и др.// Там же.1970. Т.13.С.1237-1241.
147. Авжиева Е.М., Шатно И.В., Плющев В.Е.// Там же. С.611-614.
148. Авжиева Е.М., Шатно И.В., Плющев В.Е. и др.// Там же.1971. Т.14.С.1457-1461.
149. Голуб А.М., Перепелица А.П., Максим В.И., Аганиязов К.// Там же. С.328-331.
150. Голуб А.М., Максим В.И., Перепелица А.П.// Укр.хим.журн.1972. Т.38.С.950-954.
151. Бобкова М.В., Шатно И.В., Плющев В.Е.// Изв.вузов.Химия и хим. технология.1971.Т.14.С.1625-1629.
152. Равзон Е.С., Плющев В.Е.// Там же.1972.Т.15.С.1136-1139.
153. Бобкова М.В., Шатно И.В., Плющев В.Е., Смирнова О.И.// Журн. неорганической химии.1972.Т.17.С.1263-1267.
154. Голуб А.М., Перепелица А.П., Каминченко А.М.// Изв.вузов. Химия и хим.технология.1972.Т.15.С.1293-1296.
155. Baker L.C.W., Gallagher G.A., McCutcheon T.P.// J.Amer.Chem. Soc.1953.Vol.75.P.2493-2495.
156. Шахова Э.Ф., Гаврилова С.А.// Журн.неорганической химии.1958.Т.3. С.1370-1372.
157. Peacock R.D., Weakley T.I.R.// J.Chem.Soc.A.1971.Pt II.P.1836-1839.
158. Matijevic E., Kerker M.// J.Amer.Chem.Soc.1959.Vol.81.P.5560-5566.
159. Равзон Е.С., Шатно И.В., Бельская Т.И. и др.// Журн.неорганической химии.1980.Т.25.С.1497-1482.
160. Розанцев Г.М., Кривобок В.И., Пидгоя В.Г.// Там же.1982.Т.27. С.923-928.
161. Антонова С.С., Шатно И.В., Плющев В.Е.// Изв.вузов.Химия и хим.технология.1972.Т.15.С.1289-1292.
162. Антонова С.С., Шатно И.В., Плющев В.Е., Зенкова Г.А.// Учен. зап.Моск.ин-та тонкой хим.технологии.М.,1972.Т.1,вып.3.С.93-103.
163. Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О.// Итоги науки и техники.Кристаллохимия.М.:ВИНИТИ,1985.Т.19.С.3-78.
164. Сергиенко В.С., Порай-Кошиц М.А.// Там же. С.79-147.
165. Ternes S.C., Pore M.T.// Transit.Metal.Chem.1978.Vol.3.P.103-108.
166. Путейко Т.И., Кривобок В.И., Розанцев Г.М.// Журн.неорганической химии.1983.Т.28.С.3044-3049.
167. Розанцев Г.М., Кривобок В.И., Пидгоя В.Г.// Там же.1986.Т.31. С.2542-2545.

168. Кривобок В.И., Белоусова В.Е.// Тез.докл.VI Всесоюз.совещ.по химии и технологии молибдена и вольфрама.Нальчик,1988.С.26.
169. Клевцов П.В., Харченко Л.Д.// Докл.АН СССР.1967.Т.176.С.575-577.
170. Харченко Л.Д., Клевцова Р.Ф., Клевцов П.В.// Изв.АН СССР.Неорганические материалы.1969.Т.5.С.191-193.
171. Харченко Л.Д., Клевцов П.В.// Кристаллография.1969.Т.14. С.1117-1119.
172. Харченко Л.Д., Протасова В.И., Клевцов П.В.// Журн.неорганической химии.1977.Т.22.С.986-990.
173. Протасова В.И., Харченко Л.Д.// Изв.СО АН СССР.Сер.хим.наук. 1984.Вып.1.С.68-71.
174. Харченко Л.Д., Клевцов П.В.// Кристаллография.1967.Т.12. С.1097-1099.
175. Клевцов П.В., Ковеева Л.Н., Клевцова Р.Ф.// Рост кристаллов. М.:Наука,1972.Т.9.С.96-98.
176. Клевцов П.В., Харченко Л.Д.// Рост кристаллов.М.:Наука,1967. Т.7.С.333-337.
177. Клевцов П.В., Харченко Л.Д.// Изв.АН СССР.Неорганические материалы. 1970.Т.6.С.1454-1457.
178. Клевцов П.В., Ковеева Л.П., Харченко Л.Д., Павлюк А.А.// Кристаллография.1974.Т.19.С.552-558.
179. Клевцов П.В., Ковеева Л.П., Харченко Л.Д.// Там же.1975.Т.20. С.1210-1215.
180. Харченко Л.Д., Клевцов П.В.// Журн.неорганической химии.1976.Т.21. С.2836-2838.
181. Харченко Л.Д., Клевцов П.В.// Кристаллография.1972.Т.17.С.694-695.
182. Харченко Л.Д., Клевцов П.В.// Изв.АН СССР.Неорганические материалы. 1970.Т.6.С.594-596.
183. Клевцов П.В., Протасова В.И., Харченко Л.Д., Клевцова Р.Ф.// Кристаллография.1973.Т.18.С.833-837.
184. Клевцов П.В., Ковеева Л.П., Протасова В.И.// Там же.1975.Т.20. С.57-62.
185. Харченко Л.Д., Протасова В.И.// Журн.неорганической химии.1981.Т.26. С.2271-2272.
186. Харченко Л.Д., Протасова В.И., Клевцов П.В.// Изв.АН СССР. Неорганические материалы.1979.Т.15.С.1309-1311.
187. Протасова В.И., Харченко Л.Д., Клевцов П.В.// Журн.неорганической химии.1977.Т.22.С.3267-3270.
188. Wyart J., Kleutsov P.V., Kharchenko L.Yu., Polanskaya T.M.// Bull.Soc.Franc.miner.et cristallogr.1970.Vol.93.P.536-541.
189. Яновский В.К., Воронкова В.И.// Изв.АН СССР.Неорганические материалы. 1975.Т.11.С.91-94.

190. Воронкова В.И., Яновский В.К.// Кристаллография. 1976. Т. 21. С. 236-237.
191. Wanklyn B.M., Wondre F.R.// J.Cryst.Growth. 1978. Vol. 43. P. 93-100.
192. Яновский В.К., Воронкова В.И.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1976. Т. 12. С. 140-142.
193. Яновский В.К., Воронкова В.И.// Кристаллография. 1975. Т. 20. С. 579-582.
194. Клевцов П.В., Харченко Л.Д., Клевцова Р.Ф.// Там же. С. 571-574.
195. Воронкова В.И., Ковинская Т.Г., Яновский В.К.// Там же. 1978. Т. 23. С. 865-867.
196. Клевцов П.В., Деменев А.В., Клевцова Р.Ф.// Там же. 1971. Т. 16. С. 520-526.
197. Oishi S., Tate I.// Chem.Lett. 1980. P. 1449-1452.
198. Oishi S., Tate I.// Ibid. P. 1227-1228.
199. Hong M.Y.-P., Dwight P.I.// Mater.Res.Bull. 1974. Vol. 9. P. 775-780.
200. Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А., Ковеева Л.П., Клевцов П.В.// Кристаллография. 1972. Т. 17. С. 768-772.
201. Pandey R.K.// J.Cryst.Growth. 1980. Vol. 48. P. 355-358.
202. Ковеева Л.П., Клевцов П.В., Аментьев Г.Г.// Кристаллизация и фазовые превращения. Минск: Наука и техника, 1971. С. 327-332.
203. Клевцова Р.Ф., Ковеева Л.П., Клевцов П.В.// Кристаллография. 1974. Т. 19. С. 89-94.
204. Schlöter M., Holmes H.// J.Appl.Phys. 1964. Vol. 35. P. 1004-1005.
205. Клевцов П.В., Ковеева Л.П.// Докл. АН СССР. 1969. Т. 185. С. 571-573.
206. Ковеева Л.П., Клевцов П.В.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1972. Т. 11. С. 1958-1961.
207. Балашов В.А., Майер А.А.// Там же. 1971. Т. 7. С. 822-827.
208. Клевцов П.В., Ковеева Л.П., Клевцова Р.Ф.// Кристаллография. 1976. Т. 21. С. 106-112.
209. Поступаева А.Г., Ковеева Л.П., Павлюк А.А., Харченко Л.Д.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1988. Т. 24. С. 1337-1340.
210. Клевцов П.В., Ковеева Л.П.// Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1976. Т. 2, вып. 1. С. 91-95.
211. Новикова Э.М., Майер А.А., Марков Н.И. и др.// Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д.И. Менделеева. 1973. Вып. 75. С. 36-38.
212. Винокуров В.А., Клевцов П.В.// Кристаллография. 1972. Т. 17. С. 127-133.
213. Wanklyn B.M.// J.Mater.Sci. 1974. Vol. 9. P. 1279-1284.
214. Балакирева Т.П., Провоторов М.В., Камлестников Д.Б., Майер А.А.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1985. Т. 21. С. 79-82.

215. Балашов В.А., Евдокимов А.А., Меньшенина Н.Ф. и др.// Физика диэлектрических материалов. М.: МИРЭА, 1985. Т. 21. С. 79-82.
216. Клевцов П.В., Ковеева Л.П., Протасова В.И. и др.// Кристаллография. 1975. Т. 20. С. 57-61.
217. Павлюк А.А., Клевцов П.В.// Выращивание кристаллов и их структура: Материалы IV Всесоюз. совещ. по росту кристаллов. Чакадзор, 1972. Т. 4, ч. 2. С. 233-237.
218. Балашов В.А., Ворона Г.И., Майер А.А., Пронина О.П.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1975. Т. 11. С. 1713-1714.
219. Britzner L.H., Whitney I.P., Kay M.S.L.// J.Solid State Chem. 1973. Vol. 6. P. 550-552.
220. Joukoff B., Grimutlle G.// J.Cryst.Growth. 1978. Vol. 43. P. 719-726.
221. Ползовская Т.М. Исследование условий выращивания монокристаллов несобственных сегнетоэлектриков - молибдатов гадолиния и тербия, их реальной структуры и некоторых физических свойств: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1975. 19 с.
222. Joukoff B., Grimutlle G., Leroux G. et al.// J.Cryst.Growth. 1979. Vol. 46. P. 445-450.
223. Britzner L.H., Sleight A.W., Licks M.S.// J.Solid State Chem. 1972. Vol. 5. P. 247-249.
224. Britzner L.H.// J.Cryst.Growth. 1973. Vol. 18. P. 297-302.
225. Беренберге В.А., Иванов А.О., Крутова Л.И. и др.// Оптика и спектроскопия. 1984. Т. 57. С. 455-459.
226. Kaminskii A.A., Mayer A.A., Nikonova N.S. et al.// Phys.Solid State. 1972. Vol. 12. P. K73-K75.
227. Kaminskii A.A., Mayer A.A., Sarkisov S.E., Provotorov M.B.// Ibid. Vol. 22. P. K115-K117.
228. Каминский А.А., Колодий Г.Я., Сереева Н.И.// Оптика и спектроскопия. 1968. Т. 9. С. 884-886.
229. Морозов А.М., Толстой М.М., Феофилов П.П., Шаповалов В.Н.// Там же. 1967. Т. 23. С. 414-419.
230. Белокрыницкий И.С., Белоусов Н.Д., Бончковский В.И.// Укр. физ. журн. 1969. Т. 14. С. 1400-1404.
231. Федунев С.А., Татаров Э.И., Шкловер Л.П. и др.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1966. Т. 2. С. 1905.
232. Каминский А.А., Павлюк А.А., Клевцов П.В.// Оптика и спектроскопия. 1970. Т. 28. С. 292-296.
233. Клевцов П.В., Ковеева Л.П., Павлюк А.А.// Кристаллография. 1975. Т. 20. С. 1216-1219.
234. Евдокимов А.А., Елисеев А.А., Мурашов В.А., Холченко Г.П.// Журн. неорганической химии. 1981. Т. 26. С. 3098-3102.
235. Каминский А.А.// Изв. АН СССР. Сер. физ. 1979. Т. 43. С. 1169.

236. Каминский А.А., Агамян Н.Р., Павлюк А.А., Бобович Л.И. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1983. Т. 19. С. 982-990.
237. Каминский А.А., Павлюк А.А., Агамян Н.Р. и др. // Там же. 1979. Т. 15. С. 2092-2096.
238. Каминский А.А., Павлюк А.А., Агамян Н.Р. и др. // Там же. С. 1496-1497.
239. Павлюк А.А., Ковеева Л.П., Фолин К.Г. и др. // Там же. 1983. Т. 19. С. 847-848.
240. Каминский А.А., Павлюк А.А., Курбанов К. и др. // Там же. 1988. Т. 24. С. 1341-1347.

ГЛАВА 2

ПРОСТЫЕ МОЛИБДАТЫ И ВОЛЬФРАМАТЫ РЗЭ

В этой главе рассматривается кристаллохимия соединений, образующихся в системах $\text{In}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ и $\text{In}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$.

2.1. Фазовые диаграммы систем $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZO}_3$ ($Z=\text{Mo}, \text{W}$)

Результаты изучения фазовых равновесий в системах $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZO}_3$, накопленные к началу 70-х гг., изложены в справочнике [1]. К этому же периоду относится начало интенсивных работ по уточнению фазовых соотношений в указанных системах, показавших, что эти исследования представляют собой чрезвычайно сложную в методическом плане задачу по ряду объективных причин. На наш взгляд, ни одна из систем $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZO}_3$ до сих пор не исследована полностью.

Системы $\text{In}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$

По составу образующихся соединений фазовые диаграммы систем $\text{In}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ можно условно подразделить на следующие группы: 1) $\text{In}=\text{La}, \text{Ce}$ (рис. 2.1, а); 2) $\text{In}=\text{Nd}$; 3) $\text{In}=\text{Sm}, \text{Er}, \text{Y}$ (рис. 2.1, б, в); 4) $\text{In}=\text{Tm}, \text{Lu}, \text{Sc}$.

Система $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$. Фазовые соотношения в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ изучались неоднократно [2-8], однако единый взгляд на вид равновесной диаграммы пока не выработан. На рис. 2.1, а изображен ее вариант по данным [5, 8]. Принципиальные разногласия относятся к интерпретации состава фаз и областей гомогенности на их основе в интервале концентраций 40-60 мол.% WO_3 .

В области высоких содержаний WO_3 (81,8 мол.%) существует соединение состава $\text{La}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$ ($5\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{WO}_3$), которое не испытывает полиморфных превращений вплоть до своего конгруэнтного плавления при 1030°C [7]. Авторы работы [5] трактовали его состав как 2:9. Эвтектическая смесь между составом 5:22 и WO_3 плавится при 1020°C и содержит около 84 мол.% WO_3 , а эвтектика между соединениями 5:22 и $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ (1:3) - при 1020°C (80 мол.% WO_3). Близость составов и температур плавления обеих эвтектик и соединения 5:22 не позволили в ранних работах [3, 4] обнаружить $\text{La}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$ методом ДТА - основным инструментом исследования, применяемым авторами.

В условиях сверхбыстрой закалки расплавов системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ авторы [8] в области концентраций 70-90 мол.% WO_3 получили стеклообразную фазу. Скорость охлаждения по примененной методике "мокрота и

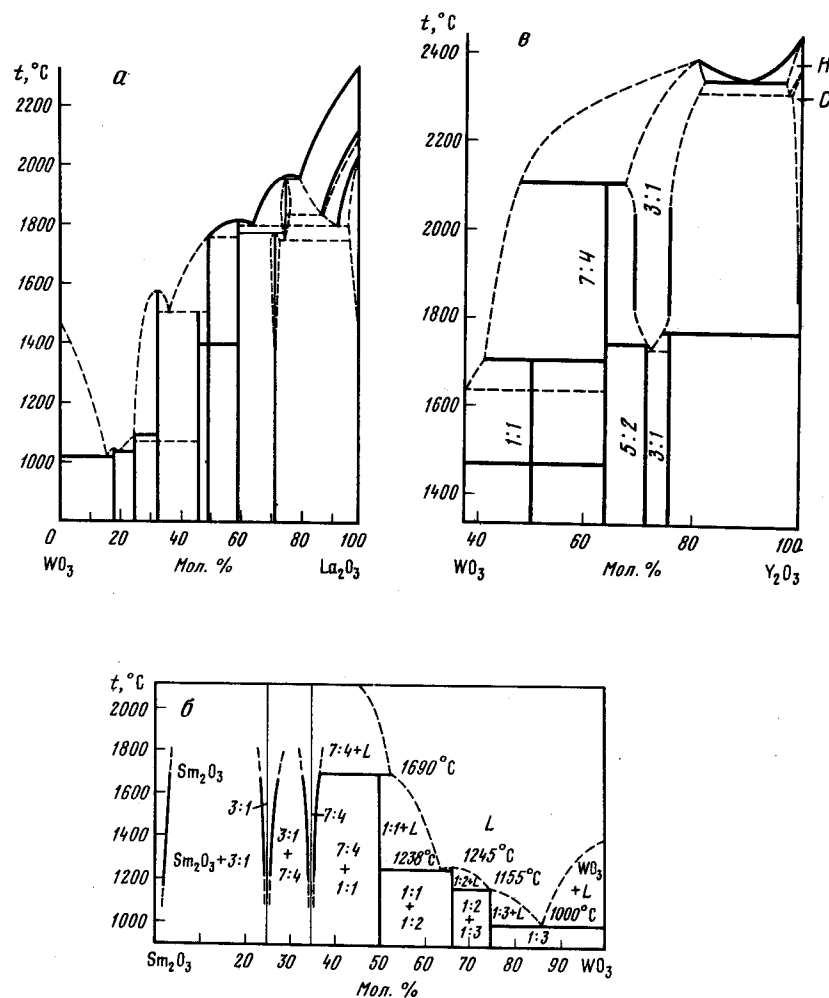


Рис.2.1. Фазовые диаграммы систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ (а); $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ (б) и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ (в)

наковальни" оценивалась в 10^5 град/с. При нагревании застеклованного образца, содержащего 81,8 мол.% WO_3 , при 580 $^\circ\text{C}$ (ДТА) происходит кристаллизация фазы состава 5:22.

Вольфрамат $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ претерпевает обратимое полиморфное превращение, данные разных авторов по его температуре существенно различаются: 1035 [9], 1025 [4] и 897 $^\circ\text{C}$ [10]. Авторами [5] на кривых нагревания (ДТА) обнаружен эндотермический эффект перехода $\alpha \rightarrow \beta$, соответствовавший 1012 $^\circ\text{C}$, обратное же превращение $\beta \rightarrow \alpha$ происходило

при более низкой температуре в две стадии: при 980 и 934 $^\circ\text{C}$. При повторном нагревании $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение зафиксировано при 1014 $^\circ\text{C}$, а при последующем охлаждении обратное превращение протекало уже в одну стадию при 951 $^\circ\text{C}$.

Возможно, соединение $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ имеет узкую область гомогенности в системе, а температуры взаимных превращений низко- и высокотемпературных твердых растворов чувствительны к незначительным изменениям состава. Тогда, в частности, становится понятным и "раздвоение" пиков на кривых охлаждения, так как при этом превращение $\alpha \rightarrow \beta$ должно проходить через стадию образования двухфазной области. Кроме того, частичное испарение WO_3 из расплава при повышенных температурах также отражается на результатах ДТА.

Соединение $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ плавится инконгруэнтно по реакции $1:3 \rightarrow L + \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$. По данным разных авторов, температура его плавления составляет 1065 [9]–1097 $^\circ\text{C}$ [10], что не укладывается в диапазон экспериментальных погрешностей ($\pm 10^\circ\text{C}$). Состав перитектики практически совпадает с составом соединения (75 мол.% WO_3).

Конгруэнтно плавящееся при $\sim 1600^\circ\text{C}$ соединение $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ имеет одно обратимое полиморфное превращение при 1067 [5]–1075 $^\circ\text{C}$ [4] и не имеет заметных областей гомогенности. Эвтектическая точка состава 63 мол.% WO_3 плавится при $\sim 1500^\circ\text{C}$ [4,5].

Как уже отмечалось, противоречива интерпретация фазовых соотношений в области концентраций, близких к 50 мол.% WO_3 . В этой части системы присутствуют по крайней мере три типа фаз, возможно имеющих области гомогенности. Для определенности назовем их НФ, ТФ, ГФ. При температурах ниже 1400 $^\circ\text{C}$ равновесия в данной области достигаются с трудом, а строение кристаллических фаз пока не определено.

Ситуация осложняется еще и тем, что в интервале 50–55 мол.% WO_3 образуется набор фаз сходного гексагонального строения, но с различной сверхструктурой (ГФ), монокристаллы которых авторы [11,12] охарактеризовали как "политипы 1:1". В работе [6] ГФ трактуют как одну фазу 1:1 с протяженной в сторону WO_3 областью однородности. Напротив, авторы работ [5,13] для ГФ предполагают дискретный состав "7:8" без существенной области гомогенности, однако приводимая авторами этих работ порошковая рентгенограмма ГФ содержит линии, соответствующие смеси "политипов". На кривых ДТА образца "7:8" при нагревании вплоть до инконгруэнтного плавления при температурах ниже 1700 $^\circ\text{C}$ термических эффектов не обнаружено [5]. Распад идет по реакции $\text{ГФ} \rightarrow L$ + тетрагональная фаза (ТФ), изоструктурная высокотемпературным модификация La_2WO_6 [14], на основании чего авторы [8,13] сочли ТФ высокотемпературной формой La_2WO_6 . Плавится ТФ конгруэнтно при 1760 $^\circ\text{C}$ [5], а при охлаждении ниже 1440 $^\circ\text{C}$ превращается в фазу НФ. В работах [5,8,13] НФ считают низкотемпера-

турной модификацией La_2WO_6 , тогда как авторы [6] вслед за авторами [4] говорят о широкой области твердых растворов с граничным составом 11:9. При этом они считают ТФ высокотемпературной модификацией 11:9.

Надежно установленным следует считать состав соединения 3:2, не имеющего заметных областей гомогенности и плавящегося конгруэнтно при 1790°C [5]. На кривых ДТА соединения регистрируются два обратимых превращения, наблюдаемые при 619 и 929°C при нагревании и при 922 и 598°C при охлаждении [15]. Существенных изменений структуры при этих температурах, сопровождающихся малыми по величине термическими эффектами, методом высокотемпературной рентгенографии (ВРФА) не обнаружено [15]. Эвтектика между соединением 3:2 и ТФ, согласно данным [5], имеет состав 37 мол.% WO_3 и плавится при $\sim 1790^\circ\text{C}$.

При температурах ниже 1770°C существует соединение состава $\text{La}_{10}\text{W}_{20}\text{O}_{21}$ (5:2), имеющее при 1400°C малую область гомогенности (от 27,0 до 28,6 мол.% WO_3) и не обладающее полиморфизмом [16]. Оно распадается в твердой фазе при 1770°C на оксидвольфрамат 3:2 и твердый раствор на основе соединения 3:1, которое существует только при температурах выше 1740°C и обладает небольшой областью гомогенности (высокотемпературная рентгенография), плавясь конгруэнтно при 1960°C (ДТА) [5]. Методом визуального термического анализа (ВТА) определены более высокие значения температуры плавления 3:1 (2050 – 2150°C) [4, 17, 18]. Это указывает на большую погрешность в определении температур плавления образцов при высоких температурах методом ВТА. Эвтектика между La_2WO_6 и La_2O_3 состава 20 мол.% WO_3 плавится при 1945°C . Оксид лантана La_2O_3 испытывает обратимые фазовые превращения при 2040 ($\text{A} \rightleftharpoons \text{H}$) и 2110°C ($\text{H} \rightleftharpoons \text{X}$). При растворении WO_3 во всех трех формах оксида лантана температуры этих превращений понижаются. Интервалы областей гомогенности на основе различных модификаций La_2O_3 определены авторами [5] методами ДТА и ВРФА.

Система Ce_2O_3 – WO_3 . Фазовая диаграмма системы не построена, хотя исследование ее субсолидусной области выполнено в работах [7, 13–15, 19–21]. Сложность изучения этой системы обусловлена экспериментальными трудностями, возникающими из-за легкости процессов окисления–восстановления церия между степенями его окислений +3 и +4. Окислительно–восстановительные равновесия чувствительны к температуре и составу газовой атмосферы над образцами.

Методом оптической зонной плавки при проплавлении образцов в атмосфере Ar с быстрой закалкой расплава выделены фазы с соотношениями $\text{Ln}_2\text{O}_3:\text{WO}_3$, равными 3:1, 3:2, 1:1, 1:2, 1:3, 5:22, изоструктурные соединениям аналогичного состава с лантаном [20]. По данным химического анализа, истинный состав этих соединений отвечает фор-

мулам $\text{Ce}_5\text{WO}_{11,923}$ [20], $\text{Ce}_2\text{WO}_{5,93}$ [20], $\text{Ce}_2\text{W}_{1,99}\text{O}_{8,97}$ [19], $\text{Ce}_{10}\text{W}_{22,03}\text{O}_{81,00}$ [7]. Авторы работы [19] показали, что при отжиге на воздухе при температуре 850°C смесей CeO_2 с WO_3 однофазным может быть получено только наиболее богатое оксидом вольфрама соединение состава $\text{Ce}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$ (в работах [19, 20] его состав трактовали как 2:9). Для получения однофазных образцов других вольфраматов церия, согласно мнению авторов [20], требуется проведение отжига в инертной атмосфере (Ar , $p_{\text{O}_2} = 10^{-5}$ атм). Фаза 5:22 плавится конгруэнтно при 1027°C [7].

Вольфрамат церия состава $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ считался устойчивым на воздухе, причем величина его формульного объема при осуществленном на воздухе синтезе по реакции $2\text{CeO}_2 + 3\text{WO}_3 \rightarrow \text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3 + \frac{1}{4}\text{O}_2\uparrow$ хорошо укладывалась на общий график изменения аналогичных величин по ряду изоструктурных $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ [21]. Однако было показано, что $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ разлагается на фазы 5:22 и CeO_x при температурах ниже 800°C на воздухе и ниже 847°C в кислородной атмосфере [19]. Имеются разные мнения и относительно полиморфизма соединения 1:3. По мнению одних авторов, у соединения имеется полиморфное превращение при 970 [9] или 1005°C [20], тогда как в работе [10] оно не было обнаружено.

Соединение $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ получено в виде монокристаллов [22] и порошка [19, 20], обратимое полиморфное превращение у него обнаружено при 1105°C [20]. Ввиду большой скорости перехода высокотемпературная кубическая фаза была идентифицирована только методом ВРФА.

Синтез и полиморфизм соединения Ce_2WO_6 рассмотрен в работах [13, 14]. Показано, что при двукратном переплавлении в аргоне смеси $2\text{CeO}_2 + \text{WO}_3 + \text{W}$ получена кинетически заторможенная форма соединения, которая при отжиге в атмосфере гелия при 1200°C переходит в низкотемпературную, а при 1400°C – в высокотемпературную фазу. По данным ДТА, переход β –(1:1) \rightleftharpoons α –(1:1) происходит при 1360°C [13]. При 1545°C соединение плавится инконгруэнтно [14].

В чистом виде вольфрамат состава $\text{Ce}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ не получен. В числе сопутствующих при синтезе образуются фазы (3:1) и Ce_2O_3 . Методом ВРФА установлено [15], что при высоких температурах фаза 3:2 медленно разлагается на фазы 3:1 и 1:1; температура инконгруэнтного плавления составляет 1730°C . По мнению автора [15], фаза 3:2 устойчива в интервале температур 1545 – 1730°C .

Получение соединения состава $3\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$ затруднено. При сплавлении оксидов $6\text{CeO}_2 + \text{WO}_3$ на воздухе получается смесь трех фаз: 3:1 (параметр элементарной ячейки $a = 10,890 \text{ \AA}$), 1:1 и CeO_2 ; в атмосфере аргона – 3:1 ($a = 11,031$) и 1:1; в водороде – 3:1 ($a = 11,074$) и Ce_2O_3 [20]. Твердофазный синтез в атмосфере аргона при 1400°C приводит к получению твердого раствора CeO_2 (или CeO_x) в соединении 3:1 [20], причем параметр элементарной ячейки изменяется в преде-

лах 10,86–11,09 Å. Наиболее чистая фаза 3:1, по мнению авторов [20], может быть получена после трехкратного переплавления смесей $6\text{CeO}_{2-x} + \text{W}$ в атмосфере аргона.

Система $\text{Pt}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$. По мнению авторов работы [23], в системе образуются соединения составов $\text{Pt}_2\text{O}_3:\text{WO}_3 = 1:3, 1:2, 4:5, 1:1, 3:2$ и 3:1. Следует отметить, что по результатам, опубликованным авторами [7,9;10,24–26], фазовые соотношения в этой системе несколько отличаются.

1. В системе образуется соединение состава 5:22 с температурой плавления около 1040°C [7].

2. Соединение состава 1:3 имеет полиморфное превращение при 1025°C [9], хотя это и не было подтверждено авторами [10].

3. Соединение состава 3:1 если и существует, то лишь при высоких температурах; состав соединения, образующегося в системе в области, богатой Pt_2O_3 , 5:2 [26].

Система $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$. Было проведено комплексное исследование фазовой диаграммы системы в области концентрации WO_3 33,3–100 мол.% [27], позволившее уточнить данные [28,29].

К настоящему времени можно считать установленным образование в системе соединений с соотношениями исходных оксидов $\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{WO}_3 = 5:22, 1:3, 1:2, 1:1$ и 5:2. Первое из них плавится конгруэнтно и не претерпевает полиморфных превращений, два последующих плавятся инконгруэнтно. У $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ наблюдали полиморфное превращение при 1045°C [9], что, однако, не нашло своего подтверждения в последующих работах. Оксидвольфрамат состава 1:2 испытывает высокотемпературное полиморфное превращение, подтвержденное методом высокотемпературного рентгенофазового анализа [27]. Сообщалось о фазовом переходе соединения 1:2 при 438°C [28]. Тип плавления Nd_2WO_6 не установлен, соединение получено в трех полиморфных разновидностях, взаимопревращения которых происходят при температурах между $1420\text{--}1440^\circ\text{C}$ (ВРФА [13]) и не проявляются на кривых ДТА.

В области диаграммы между $\text{Nd}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ и Nd_2O_3 была получена фаза (смесь фаз ? [26]), состав которой дискутируется: "2:1" по [28], или "7:4" по [25]. Характер плавления соединений, образующихся при содержании >50 мол.% Nd_2O_3 , не установлен.

Остается пока не выясненным, существует ли в системе равновесное соединение состава 3:1. В условиях длительного (несколько сотен часов) отжига при температурах порядка $1400\text{--}1600^\circ\text{C}$ при данном соотношении компонентов авторы [26] наблюдали равновесную смесь Nd_2O_3 и фазы 5:2. Напротив, при кратковременном отжиге (несколько часов) при невысоких ($1000\text{--}1200^\circ\text{C}$) температурах [25,28] либо при закалке из расплава (с температур около 2000°C) [18] получена флюоритоподобная кубическая фаза, не отвечающая ни одной из равновесных фаз в этой системе.

Возможно, что при высоких (порядка 1400°C) температурах может образовываться оксидвольфрамат состава $\text{Nd}_6\text{W}_{15}\text{O}_{15}$ [15]. Помимо этого, при температуре около 1200°C в [30] получено соединение приблизительного состава "6:7", существующее в узком температурном интервале и имеющее сходное с " $4\text{Pt}_2\text{O}_3\cdot 5\text{WO}_3$ " распределение положения и интенсивностей рефлексов на порошкограммах.

Система $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$. Фазовые соотношения в системе, приведенные на рис.2.1,б (по данным [31]), изучались авторами многих работ [25,26,31,32]. В этой системе были получены соединения с молярным соотношением $\text{Sm}_2\text{O}_3:\text{WO}_3 = 3:1, 7:4, 1:1, 1:2$ и 1:3. Соединения состава 3:1, 7:4 и 1:2 плавятся без разложения, составы 1:1 и 1:3 имеют инконгруэнтный тип плавления.

В дальнейшем результаты работы [31], относящиеся к области составов >50 мол.% Sm_2O_3 , были опровергнуты авторами [26,32], применявшими высокочувствительную рентгеновскую аппаратуру и электронную микроскопию. Во-первых, было установлено, что соединение состава 3:1 не является равновесным при температурах ниже 1650°C , а соединение "7:4" представляет собой смесь фаз близкого состава и сходного флюоритоподобного строения, но с разной сложной сверхструктурой [32]. Кроме того, получено соединение 5:2, состав которого можно считать строго доказанным. Термические исследования в работах [26,32], однако, не проводились.

В [32а] исследованы монокристаллы фазы 5:22, изоструктурные соединениям с In--La--Nd .

Системы с участием оксидов P39 от Eu до Er. В этих системах образуются соединения с соотношениями $\text{Ln}_2\text{O}_3:\text{WO}_3 = 3:1, 5:2, "7:4", 1:1$ и 1:3 [9,18,25,26,32–39]. На рис.2.1,б показана фазовая диаграмма системы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ по данным работы [39]. Если наличие в системе соединений состава $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3$ (1:3) и Y_2WO_6 (1:1) никем не оспаривалось, то состав соединений в области, богатой оксидом иттрия, неоднократно обсуждался в публикациях. По мнению авторов работы [37], в системе между фазами 1:1 и Y_2O_3 кристаллизуются соединения с соотношениями $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{WO}_3 = 15:8, 9:4, 3:1$ и метастабильная фаза 3:2. В работе [38] показано, что вместо соединений составов "15:8" и "9:4" следует говорить о соединениях составов "7:4" и 5:2, а фаза "3:2" является смесью оксида иттрия и одной из модификаций Y_2WO_6 .

Позднее методами ДТА и ВРФА были изучены фазовые отношения в системе в области между оксидом иттрия и соединением состава 1:1 при температурах выше 1400°C (см. рис.2.1,б), уточнены температуры плавления Y_2O_3 (2440°C) и его фазового превращения (2360°C) [39].

Соединение состава 5:2 существует ниже 1740°C . По мнению авторов работы [39], можно считать, что соединения состава 3:1 и 5:2 испытывают перитектоидный распад при 1765 и 1740°C соответственно.

В системах $\text{In}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ ($\text{In}=\text{Tm-Lu}$) получены соединения состава $\text{In}_2(\text{WO}_4)_3$, In_2WO_6 , $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ и " $7\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{WO}_3$ ", а в системе $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ обнаружены $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ и $\text{Sc}_6\text{WO}_{12}$ [25,26,40-42].

Системы $\text{In}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$

В литературе описаны фазовые соотношения в системах $\text{In}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$, для большинства из них в области, богатой MoO_3 , построены фазовые диаграммы (рис.2.2), причем особо следует выделить подробные исследования, проведенные авторами работ [43,44].

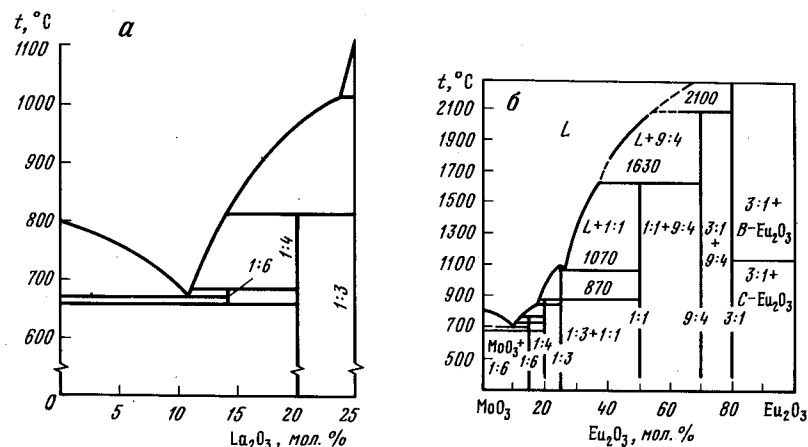


Рис.2.2. Фазовые диаграммы систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ (а) и $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ (б)

Отметим, что фазовые превращения в областях с высоким содержанием оксида РЗЗ, в частности плавление соединений, происходят при высоких температурах и их регистрация требует специального аппаратного обеспечения. Поэтому в большинстве работ приводятся фазовые диаграммы систем только для области 100–60 мол.% MoO_3 .

По составу соединений и характеру их плавления можно выделить четыре основных типа фазовых диаграмм систем $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$: 1) $\text{Ln}=\text{La}$; 2) $\text{Ln}=\text{Pr-Tb}$; 3) $\text{Ln}=\text{Dy-Lu}$; 4) $\text{Ln}=\text{Sc}$ [44].

Система $\text{La}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$. В этой системе в области с большим содержа-

нием MoO_3 образуются соединения составов $\text{La}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}$, $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$, $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, не имеющие заметных областей гомогенности. Все они плавятся инконгруэнтно (рис.2.2,а), причем первое из них существует в узком температурном интервале. Эвтектика в системе расположена между MoO_3 и $\text{La}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}$. Для соединений составов 1:4, 1:3 и 1:2, а также для соединений, образовавшихся в области с большим содержанием оксида лантана La_2MoO_6 , " La_4MoO_9 " (1:1, "2:1"), характерен полиморфизм [45-52]. Согласно данным работы [46], при температурах выше 1400°C в области составов 25-33,5 мол.% MoO_3 существует твердый раствор на основе флюоритоподобной фазы. При более низких температурах авторы [49] обнаружили дискретные фазы со структурой упорядоченного флюорита. Иную трактовку фазовых соотношений в этой области системы при 1400°C дают авторы [48], обнаружившие не имеющие заметных областей гомогенности фазы $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$, $\text{La}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{21}$ и $\text{La}_6\text{Mo}_2\text{O}_{15}$ (3:1, 5:2 и 3:2), построенные аналогично соответствующим вольфраматам лантана [5].

Система $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$. Фазовая диаграмма системы $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ не построена. Описаны соединения $\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ (1:4) [53,54], $\text{Ce}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{39}$ [55], $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$ [9,53,56] и Ce_2MoO_6 [57]. Для последнего молибдата, однако, в отличие от трех предыдущих с надежно установленным трехвалентным состоянием церия предполагается присутствие молибдена в степени окисления +5 и церия +4 [57]. По-видимому, при содержании оксида молибдена меньше 50 мол.% в определенных условиях могут образовываться и фазы, построенные на основе структуры флюорита.

Система $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$. В системе $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ в области с большим содержанием MoO_3 образуются соединения составов $\text{Pr}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}$, $\text{Pr}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$, $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ [43]. Молибдат состава 1:6 устойчив в узком интервале температур и, подобно соединениям состава 1:4 и 1:2, плавится incongruently. Молибдат празеодима состава 1:3, по данным [43], имеет congruentный тип плавления. Соединения составов 1:3 и 1:2, как и Pr_2MoO_6 , обладают полиморфизмом [9, 43, 57]. Кроме того, в литературе имеются указания [50] на образование соединения состава $\text{Pr}_5\text{MoO}_{13}$ с флюоритоподобной структурой.

Система $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$. В этой системе в отличие от системы с оксидом празеодима соединение состава 1:2 не образуется. Кроме того, в области, богатой Nd_2O_3 , наряду с "кубическим" (ориентировочного состава 3:1) получено два типа "ромбоэдрических" фаз, которым приписан состав "2:1" и "9:4" [58]. В работах [59,60] дается иная интерпретация фазовых соотношений в области концентраций >50 мол.% Nd_2O_3 при 1200°C и сообщается о ромбоэдрическом $\text{Nd}_6\text{Mo}_{12}$ и "псевдотетрагональном" $\text{Nd}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{21}$. При высоких температурах происходит их фазовое превращение в твердый раствор с неупорядоченной структурой типа флюорита [58].

Системы $\text{In}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ (In=Sm--Tb). В системах $\text{In}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ (In=Sm--Tb) получены соединения составов $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{MoO}_3$ (1:6), $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{MoO}_3$ (1:4), $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ (1:3), In_2MoO_6 (1:1) [43,50,61–63]. Соединения состава 1:3 плавятся конгруэнтно, остальные – инконгруэнтно, причем фаза 1:6 существует только в интервале температур (см. рис.2.2,б).

В области, богатой оксидами РЗЭ, отмечалось существование соединений как с "ромбоэдрической", так и с "кубической" структурой [50,60] с ориентировочными составами "9:4" и 3:1 соответственно. С другой стороны, в работе [63] промежуточные фазы между соединениями состава 1:1 и Gd_2O_3 в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ не обнаружены до 1400°C . На рис.2.2,б приведена фазовая диаграмма системы $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ по данным работ [44] и [62].

Системы $\text{In}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ (In=Dy--Yb,Y). В системах с РЗЭ от Dy до Yb,Y существуют соединения составов $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{MoO}_3$ (1:4), $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ (1:3) и In_2MoO_6 (1:1), а в области богатой оксидом РЗЭ, имеются флюоритоподобные фазы, состав которых обсуждается в разделе 2.4 [43,46,50,64,65].

Соединения состава 1:4 плавятся инконгруэнтно, фаза 1:3 для In=Dy имеет конгруэнтный тип плавления, при In=Tm,Yb – инконгруэнтный; соединения гольмия и эрбия с РЗЭ плавятся, видимо, с разложением, но перитектика у них вырождена. Температуры и тип плавления соединений с флюоритоподобной структурой не установлены из-за их тугоплавкости.

Система $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$. В системе $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ описано соединение $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$, плавящееся инконгруэнтно [66].

Анализ фазовых соотношений в системах $\text{In}_2\text{O}_3\text{--ЭО}_3$ позволяет сделать следующие выводы.

1. Во всех системах образуются "средние" молибдаты и вольфраматы РЗЭ состава $\text{In}_2(\text{ЭО}_4)_3$. Аналогичные соединения получены с другими элементами VI группы Периодической системы, образующими тетраэдрические анионы ЭО_4 [66].

2. Для всего ряда РЗЭ и иттрия получены оксимолибдаты и оксивольфраматы состава $\text{In}_2\text{ЭО}_6$, изоформульные с оксителлурами (VI) РЗЭ In_2TeO_6 с октаэдрическими анионами (TeO_6) [66].

3. Во всех системах, кроме $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$, обнаружены фазы, родственные по строению флюориту.

4. Имеется большая группа специфичных соединений разнообразного состава, которые образуются лишь с ограниченным числом представителей РЗЭ (например, $\text{In}_2\text{Э}_2\text{O}_9$, $\text{In}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ и др.).

По этому принципу построен весь представленный ниже материал по кристаллохимии и свойствам фаз, образующихся в системах $\text{In}_2\text{O}_3\text{--ЭО}_3$.

2.2. Строение и физико-химические свойства соединений $\text{In}_2(\text{ЭО}_4)_3$

Исторически сложилось так, что интенсивные исследования строения и свойств средних молибдатов и вольфрамов РЗЭ проводились одновременно несколькими научными коллективами, многие из которых практически одновременно вводили свои обозначения различных структурных типов соединений. Эта неоднозначность сохранилась до сих пор. Поэтому в целях ясности изложения мы введем систему обозначения строения соединений, основанную на кристаллохимии этих фаз (табл.2.1 и 2.2) [67–92].

Т а б л и ц а 2.1

Параметры элементарных ячеек $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$

In	Тип структуры	a, Å	b, Å	c, Å	β, град	Литература
1	2	3	4	5	6	7
La	A	5,365	–	11,945	–	[78]
	A1	17,006	11,952	16,093	108,44	[78]
Ce	A	5,336	–	11,842	–	[79]
	A1	16,902	11,842	15,984	108,58	[78]
Pr	A1	16,849	11,778	15,914	108,50	[78]
	L1	10,526	10,578	10,901	–	[80]
	L*1	7,444	–	10,901	–	[80]
Nd	A1	16,788	11,719	15,849	108,54	[78]
	A2	27,02	11,705	11,85	105,3	[70]
	L1	10,497	10,543	10,854	–	[80]
	L*1	7,423	–	10,854	–	[80]
Sm	A4	7,562	11,509	11,557	108,98	[68]
	L1	10,435	10,472	10,769	–	[80]
	L*1	7,380	–	10,769	–	[80]
Eu	A4	7,554	11,459	11,497	109,08	[68]
	L1	10,411	10,444	10,727	–	[80]
	L*1	7,363	–	10,727	–	[80]
Gd	A4	7,575	11,436	11,424	109,28	[68]
	L1	10,388	10,419	10,701	–	[80]
	L2*2	14,694	–	10,701	–	[74]
	L3*2	10,388	10,419	21,402	–	[75]
	L*1	7,347	–	10,701	–	[80]

Таблица 2.1 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
Tb	A4	7,529	11,379	11,401	-	[68]
	L1	10,352	10,381	10,653	-	[80]
	L* ¹	7,321	-	10,653	-	[80]
	J	10,44	-	-	-	[67]
Dy	A4	7,514	11,344	11,364	109,31	[68]
	L1	10,327	10,351	10,615	-	[80]
	L* ¹	7,303	-	10,615	-	[80]
	G	6,69	-	-	-	[68]
Ho	L1	10,304	10,324	10,578	-	[80]
	L* ¹	7,287	-	10,578	-	[80]
	C1* ³	13,656	9,867	9,921.2	-	[68]
Er	C1* ³	13,515	9,827	9,936.2	-	[68]
Tm	C1* ³	13,445	9,782	9,909.2	-	[68]
Yb	C1* ³	13,441	9,759	9,864.2	-	[68]
Lu	C	13,689	9,834	9,928	-	[68]
Sc	C	13,242	9,544	9,637	-	[81]

*¹ Оценка по параметрам L1-формы, определенным при комнатной температуре. *² То же на основе параметров L-формы [80]. *³ Период удвоен согласно данным [67].

Шеелитоподобные структуры

Как нормальные молибдаты $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ с $\text{Ln}=\text{La}-\text{Dy}$, так и вольфраматы $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ с $\text{Ln}=\text{La}-\text{Ho}$ кристаллизуются в виде нескольких модификаций, построенных на единой основе. Ее прообразом является тетрагональная структура шеелита CaWO_4 (пр.гр. $I4_1/a$; $Z=4$; $a=5,242$; $c=11,372$ Å) [93]. Эта структура имеет важное значение в кристаллохимии простых и сложных (двойных, тройных) вольфраматов и молибдатов РЗЭ.

Кристаллохимическую формулу шеелита в общем виде можно записать как $A^{[8]}(B^{[4]}X_4)$ [93a]. Атомы В(W) имеют тетраэдрическую кислородную (X) координацию, катионы А(Ca) размещаются в центрах додекаэдров AO_8 . Каждый анион $X(\text{O})$ окружен двумя атомами А и одним В. Катионы размещены по углам остова, основанного на трехслойной псевдокубической кладке частиц в пространстве. Они чередуются в плоскостях (001) по шахматному закону. В идеальном виде такой остов

Таблица 2.2

Параметры элементарных ячеек $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$

Ln	Тип структуры	a, Å	b, Å	c, Å	β, град	Литература
La	A5					[10]
	A3	7,878	11,839	11,657	109,3	[10]
Ce	A3	7,828	11,738	11,604	109,4	[10]
Pr	A3	7,793	11,670	11,563	109,5	[10]
Nd	A3	7,765	11,614	11,544	109,8	[10]
Pm	A3	7,73	11,55	11,44	109,7	[10]
Sm	A3	7,711	11,504	11,468	109,8	[10]
Eu	A3	7,684	11,465	11,426	109,6	[10]
Gd	A3	7,66* ¹	11,421	11,396	109,6	[21]
Tb	A3	7,651* ¹	11,381	11,367	109,7	[21]
Dy	A3	7,606* ¹	11,341	11,300	109,5	[21]
Ho	A3	7,581	11,291	11,264	109,4	[21]
Yb	C1	13,806* ²	9,897	9,987* ²	-	[77]
Lu	C	13,771	9,872	9,963	-	[77]
Sc	C	13,327	9,581	9,669	-	[77]

*¹ По сравнению с данными оригинальной работы [21] величины параметров a, b, c умножены на $k=1,00068$, так как в указанной работе был использован неточный коэффициент для пересчета промеров рентгенограмм, полученных в камере Гинье, в величины θ. *² С учетом данных [67].

реализуется в структуре флюорита CaF_2 [94]. Отмеченная родственность строения шеелита и флюорита по катионному признаку находит отражение в следующей векторной связи периодов элементарных ячеек шеелита $\{a_{\text{ш}}\}$ и флюорита $\{a_{\text{ф}}\}$:

$$a_{\text{ш}} = a_{\text{ф}}; b_{\text{ш}} = b_{\text{ф}}; c_{\text{ш}} = 2c_{\text{ф}}.$$

Строительный мотив шеелита как в "идеальном" виде, так и с видоизменениями широко распространен в тех случаях, когда анионообразующие атомы В имеют размеры, отвечающие условию верхней границы устойчивости тетраэдрической координации атомами Х [95]. Последнему условию и отвечает случай $X=\text{O}$ и $B=\text{W}, \text{Mo}$ [96]. Относительно природы атомов А можно сказать, что они могут быть любыми катионами, для которых возможна восьмерная координация атомами кислорода. При этом по А-позициям структуры могут статистически или упорядоченно располагаться разнородные катионы, а также вакансии.

Общую кристаллохимическую формулу шеелитоподобных $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ с $Z=\text{Mo, W}$ можно записать в виде $(\text{Ln}_{2/3}\square_{1/3})^{[8]}\text{O}_4^{[4]}$, где \square - катионная вакансия в додекаэдре AO_8 . Различные способы размещения Ln и \square по А-позициям обеспечивают реализацию нескольких типов шеелитоподобных структур (рис.2.3).

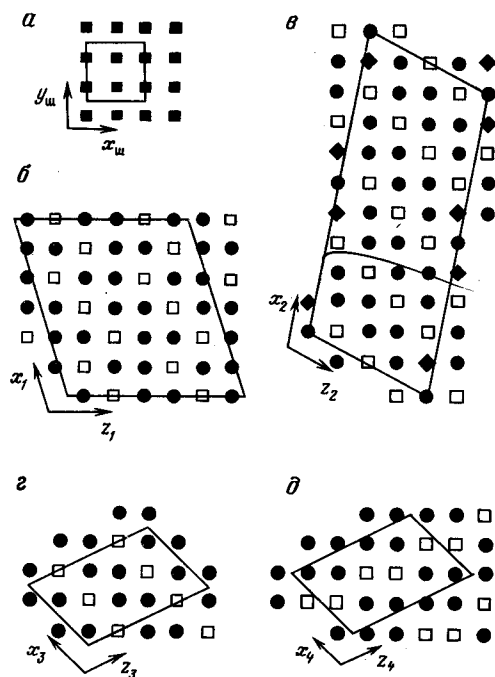


Рис.2.3. Схема распределения катионов в различных типах шеелитоподобных структур

а - атомы Са в CaWO_4 ; б - тип А1; в - тип А2; г - тип А3; д - тип А4. Квадраты - вакансии; кружки - атомы РЗЭ

Полностью разупорядоченное заселение додекаэдров AO_8 атомами и вакансиями отмечено у высокотемпературной модификации $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ [68] (тип А), а также у продукта полной термической дегидратации в атмосфере гелия соединения состава $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ при 450°C [79]. Структурное исследование не выполнено, поскольку монокристаллы соединения с лантаном разрушаются при их охлаждении ниже температуры 848°C [78], соответствующей переходу $\alpha \rightarrow \beta$ типа "порядок-беспорядок" в модификацию со структурой А1- $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$, а молибдат церия в виде монокристаллов не был получен.

Упорядоченная структура этого типа расшифрована в работе [69]. Она характеризуется моноклинной симметрией с пр.гр. C2/c ; $Z=12$.

Векторы элементарной ячейки связаны с векторами ячейки шеелита $\{\mathbf{a}_\text{ш}\}$ соотношениями (см. рис.2.3)

$$\mathbf{a}_{\text{A1}} = 3\mathbf{a}_\text{ш} - \mathbf{b}_\text{ш}; \quad \mathbf{b}_{\text{A1}} = -\mathbf{c}_\text{ш}; \quad \mathbf{c}_{\text{A1}} = 3\mathbf{b}_\text{ш}.$$

Деформации структуры, обусловленные процессом упорядочения катионов La и вакансий \square , незначительно сказываются на величинах периодов субъячейки в "тетрагональной" установке родоначальной структуры: $a_\text{ш}^\circ = 5,354$; $b_\text{ш}^\circ = 5,378$; $c_\text{ш}^\circ = 11,952$ Å, $\alpha = \beta = 90,00^\circ$; $\gamma = 90,09^\circ$. Ввиду почти полной ортогональности осей субъячейки расщепление соответствующих ей рефлексов наблюдается на рентгенограммах порошка только при больших значениях $\sin \theta/\lambda$. Интенсивность сверхструктурных отражений при этом весьма мала. Были получены $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La-Nd}$ и, возможно, Pm [97]), имеющие аналогичную структуру [68, 80]. Строение А1-типа можно с уверенностью считать характерным для нормальных молибдатов названных РЗЭ при невысоких температурах.

Принципиально иную шеелитоподобную структуру приписывают этим модификациям $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ авторы работы [67], основываясь на результатах расшифровки строения монокристаллов с $\text{Ln}=\text{Nd}$ [70]. Кристаллы получены рекристаллизацией образца стехиометрического состава при температурах, близких к температуре превращения соединения в тетрагональную L-форму (960°C по данным [80]).

Моноклинная элементарная ячейка имеет объем, в 11 раз превышающий объем ячейки шеелита:

$$\mathbf{a}_{\text{A2}} = 5\mathbf{a}_\text{ш} + \mathbf{b}_\text{ш}; \quad \mathbf{b}_{\text{A2}} = -\mathbf{c}_\text{ш}; \quad \mathbf{c}_{\text{A2}} = -\mathbf{a}_\text{ш} + 2\mathbf{b}_\text{ш}.$$

Наилучшее соответствие $|F(hkl)|_\text{выч}$ сверхструктурных рефлексов экспериментальным значениям отмечено для модели заселения А-позиции шеелита катионами по схеме, изображенной на рис.2.3. Строение А2-формы является промежуточным между структурами полностью упорядоченной низкотемпературной модификации (тип А1) и полностью разупорядоченной по заселению А-позиций высокотемпературной тетрагональной формы А-молибдата лантана. Различные сорта кислородных додекаэдров либо нацело заняты атомами Nd, либо на 5/6, либо вовсе не содержат катиона. Такое размещение атомов полагает единственно возможной нецентросимметричную структуру соединения (пр.гр. C2 , $Z=44/3$).

Малое количество сверхструктурных отражений с надежно измеренными интенсивностями не позволило авторам работы [70] уточнить координаты атомов для найденной ими модели сверхструктуры. Однако они сделали это в тетрагональном приближении субъячейки с параметрами $a=5,298(7)$; $c=11,705(23)$ Å; пр.гр. $\text{I4}_1/a$; $Z=4/3$. В использованном приближении в соответствии с требованиями симметрии модели субъячейки А-позиции задавались при уточнении занятыми на 2/3 атомами неодима. Таким образом, полученные данные могут быть использованы при описании строения неискаженной тетрагональной структуры типа А- $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$.

В свете изложенного можно сделать вывод о том, что при температурах вблизи температур превращения в L-модификации $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ (и, возможно, соседних по ряду РЗЭ) испытывают превращение типа "порядок-частичный беспорядок" в структуру $\text{A2-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$. Тепловой эффект этого превращения должен быть малым по величине и по этой причине трудно фиксируемым термографическими методами. Возможно также, что нестабильные L1-формы нормальных молибдатов РЗЭ середины ряда при нагревании превращаются именно в модификацию типа A2 [83-86].

Молибдаты с Ln=Sm-Dy при низких температурах характеризуются новым способом чередования атомов Ln и вакансий по A-позициям шеелитовой структуры. Авторы [68,80] считают, что они изоструктурны соответствующим вольфраматам с Ln=La , строение которых определено в [71] на примере $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$.

Моноклинная структура вольфрамата европия $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ (тип A3; пр.гр. C2/c; Z=4) характеризуется утроенным объемом элементарной ячейки по отношению к исходной структуре шеелита:

$$a_{A3} = a_{\text{ш}} - b_{\text{ш}}; \quad b_{A3} = -c_{\text{ш}}; \quad c_{A3} = a_{\text{ш}} + 2b_{\text{ш}}.$$

Соотношение периодов ячеек таково, что можно выбрать практически ортогональную (псевдоромбическую) ячейку удвоенного объема с параметрами $a'_{A3}=a_{A3}$; $b'_{A3}=b_{A3}$; $c'_{A3}=a_{A3}+c_{A3}$ и $\beta'=90^\circ$, пр.гр. F2/d. у $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$, например, $\beta'=90,06^\circ$ [71].

Индивидуальный для шеелитового семейства структур тип чередования атомов Ln и вакансий по A-позициям (см.рис.2.3) способствует тому, что вакансии оказываются сосредоточенными на плоскостях, параллельных W_2O_7 . Естественные смещения атомов в сторону свободного пространства имеют своим следствием настолько близкое расположение размещающихся в общих положениях тетраэдров WO_4 (связь $\text{W-W}=3,2 \text{ \AA}$), что атомы вольфрама W_2 приобретают пятёрную кислородную координацию.

Форма пятивершинника WO_5 приближается к неправильной тригональной бипирамиде, в которой самое короткое и самое длинное расстояния W-O отвечают находящимся в трансположениях связям.

Другой сорт атомов вольфрама (W_1) сохраняет тетраэдрическую кислородную координацию, как и в структуре шеелита. Практически не изменен мотив кислородного окружения РЗЭ в додекаэдрах LnO_8 . Кристаллохимическая формула соединений со структурой A3:

$$\square^{[8]} \text{Ln}_2^{[8]} (\text{W}_2^{[5]} \text{O}_8) (\text{W}^{[4]} \text{O}_4), \text{ где } \square - \text{катионная вакансия.}$$

Порошковые низкотемпературных модификаций $\text{A4-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ с Ln=Sm-Dy [67,80], но [67] характеризуются набором линий, индицируемых в предположении элементарных ячеек типа $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ (см. табл. 2.1). Положительный результат теста на генерацию второй гармоники лазерного излучения (ГВГ) [67] непосредственно указывает на нецентросимметричность $\text{A4-Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ и, по-видимому, других изострук-

турных ему молибдатов. Вероятностная пр.гр. в таком случае Cc (при условии сохранения типа сверхструктуры $\text{A3-Ln}_2(\text{WO}_4)_3$). Отмечается также значительное ($\beta \approx 92; 94^\circ$) моноклинное искажение описанной выше псевдоромбической укрупненной ячейки (базис $\{a'_{A3}\}$). Все это, а также существование в системе $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ двухфазных областей (о них см. ниже) побудило авторов работы [67] выделить низкотемпературные модификации молибдатов Ln=Sm-No в самостоятельный структурный тип (A4).

Противоречивы данные о существовании возможных высокотемпературных модификаций средних вольфраматов легких РЗЭ. К единому мнению все исследователи пришли только в случае $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$, у которого обнаружен новый, пока не изученный тип искажения структуры шеелита A5 [9,10,67]. Аналогичную рентгенограмму получили авторы [20] при высокотемпературной съемке вольфрамата церия.

Относительно соединений с более тяжелыми Ln=Pr-Tb можно сказать следующее. В работах [9,67] сообщалось о малых по величине эндотермических эффектах на кривых нагревания этих вольфраматов в области температур 1015-1045°C. По аналогии с $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ природу этих эффектов объяснили высокотемпературным превращением в A5-форму. Другие авторы, исследуя системы $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$, обнаружили плавление эвтектических составов в указанной области температур [23,27,31]. Бриксер и Слейт, основываясь на тщательном рентгенофазовом анализе " $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ ", установили неравновесность образца, полученного отжигом при 1000°C в течение 6 ч, на рентгенограмме которого имелось небольшое количество слабых рефлексов, относящихся к непрореагировавшему WO_3 [10]. После тщательного перетирания и повторного отжига при температурах ниже "перехода" такие лишние рефлексы исчезали, а на кривых ДТА указанных аномалий авторы не наблюдали. Не было их и у выращенных методом Чохральского монокристаллов соединений.

Вопрос о высокотемпературных фазовых превращениях вольфраматов с Ln=Pr-Tb можно было бы считать закрытым, если бы не приведенные в работе [98] данные об аномалиях магнитных и диэлектрических свойств $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ при 1045°C. Были отмечены аномалии в изменении параметров ячеек и степени искаженности субъячейки у вольфрамата неодима в той же области температур [99].

Сложность процессов упорядочения приводит к реализации многочисленных видоизменений структуры шеелита. Нельзя не согласиться с выводами работы [67] о том, что перечень самостоятельных типов структур шеелитового семейства далеко не полон. В частности, по нашему мнению, нет принципиальных ограничений на возможность упорядочения атомов РЗЭ и вакансий по типу A6, присущему молибдату висмута $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ [72] (см.рис.2.3).

Величины формульных объемов известных шеелитоподобных модифика-

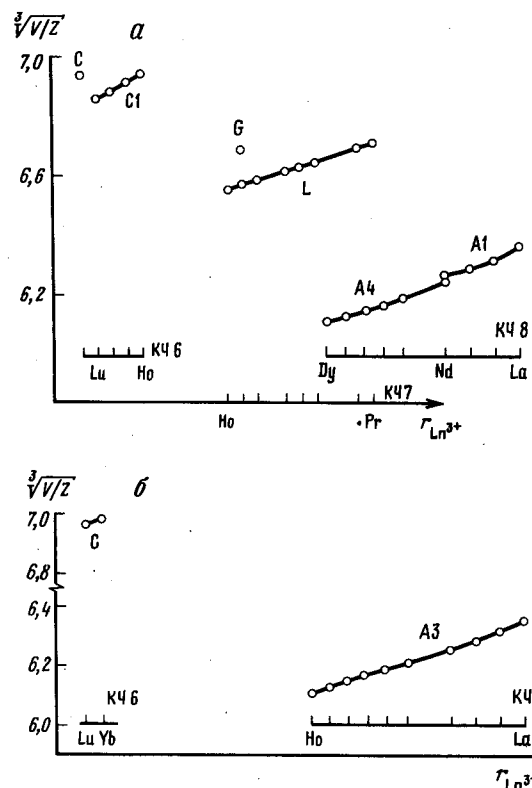


Рис.2.4. Зависимость $\sqrt[3]{V/Z}$ от величины ионного радиуса РЗЭ
 $\alpha - \text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$; $\sigma - \text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$

ций $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$, приведенные на рис.2.4, меняются даже при кардинальной смене вида чередования катионов незначительно. Эти структуры наиболее плотные из встречающихся у молибдатов и вольфраматов РЗЭ состава 1:3, что мы связываем с высокой (восьмерной) кислородной координацией РЗЭ и флюоритоподобностью компактного катионного остова структур. Разумеется, часть узлов в такой компактной постройке оказывается не занятой катионами.

Температурный интервал существования шеелитоподобных модификаций $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ по мере увеличения порядкового номера РЗЭ сужается, начиная с $\text{Ln}=\text{Tb}-\text{Dy}$ [67] (рис.2.5). Взаимопревращения шеелитоподобных и другим образом организованных структур у соединений тяжелых РЗЭ осложняются кинетическими факторами [67]. Даже в течение нескольких недель отжига при 600°C $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Er}-\text{Yb}$) не наблюдалось полного превращения в шеелитоподобные модификации [67].

Можно ожидать, что при давлениях порядка 10^{10} Па возможно по-

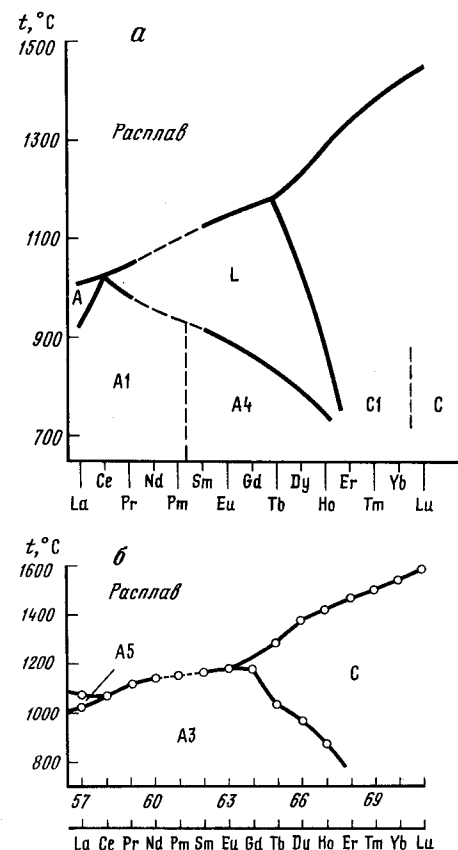


Рис.2.5. Зависимости температурных областей существования полиморфных модификаций от порядкового номера РЗЭ в равновесных условиях

$\alpha - \text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$; $\sigma - \text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$

лучение этих компактных структур, однако до последнего времени p-T-диаграммы $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ не изучались.

L-семейство

Наибольший интерес исследователей привлекли к себе нормальные молибдаты РЗЭ середины ряда, принадлежащие к структурному семейству $\text{L}-\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{Ln}=\text{Pr}-\text{Ho}$). Это не случайно, потому что комплекс физических свойств, проявляемых данной группой молибдатов, уникален [68,69,73,83-87,100-106].

На равновесной диаграмме $t-\text{Ln}$ (см. рис.2.5,а) поле L-структур располагается в области высоких температур и "средних" размеров

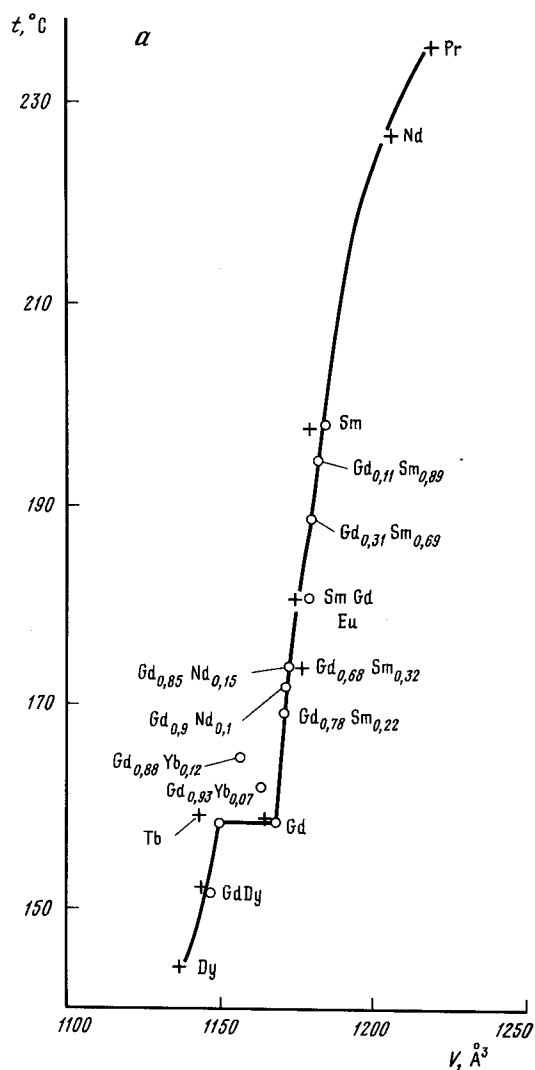


Рис.2.6. Семейство сегнетоэлектриков $L\text{-In}_2(\text{MoO}_4)_3$
 а - взаимозависимость температур превращений и объемов ячеек; б -
 протяженность твердых растворов на основе $L\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ в зависи-
 мости от ионного радиуса Ln^{3+} , замещающего Gd^{3+} .

редкоземельных катионов. Можно считать доказанным [73,105], что при высоких температурах структура является тетрагональной (пр.гр. $P4_2/m$; $Z=2$). Параметры элементарных ячеек приведены в табл.2.1. По данным рентгеноструктурных исследований, в том числе и высокотемпературных [73,104,105], атомы молибдена имеют тетраэдрическое кислородное окружение, тогда как атомы Gd располагаются в тригональных одношапочных призмах из атомов O (КЧ 7). Полиэдры InO_7 связаны монодентатно с семью тетраэдрами EO_4 , а между собой сдвигаются по общему кислородному ребру. Кристаллохимическая формула, следовательно, записывается в виде $\text{In}_2^{[7]}(\text{EO}_4)_3$.

При охлаждении кристаллов тетрагональных $L\text{-In}_2(\text{MoO}_4)_3$ происходит ромбическое искажение их структуры (тип L1; пр.гр. $Pba2$; $Z=4$). Векторы элементарных ячеек обеих модификаций связаны следующими соотношениями:

$$a_{L1} = a_L - b_L; \quad b_{L1} = a_L + b_L; \quad c_{L1} = c_L.$$

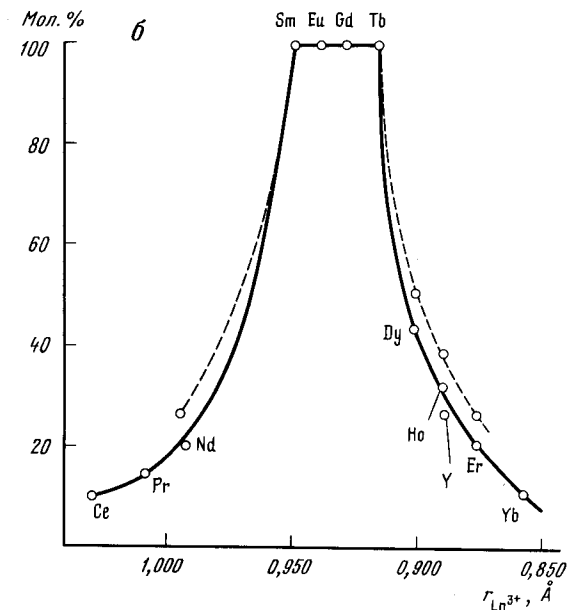
Авторы работ [74] и [75] отметили, что при охлаждении крупных монокристаллов $L\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ возможны иные типы ромбического искажения исходной структуры L-типа:

$$a_{L2} = 2a_L; \quad b_{L2} = 2b_L; \quad c_{L2} = c_L; \quad Z = 8, \quad [74]$$

$$a_{L3} = a_L - b_L; \quad b_{L3} = a_L + b_L; \quad c_{L3} = 2c_L; \quad Z = 8. \quad [75]$$

При измельчении кристаллы этих форм приобретают структуру L1.

Величину ромбического искажения тетрагональной структуры прото-



типа авторы [68,80] выразили через разность величин параметров $b-a$. Эта величина наибольшая у Pg (0,053 Å) и постепенно уменьшается с возрастанием порядкового номера Ln , достигая величины 0,021 Å у Ho . На рис.2.6,а изображены зависимости температур превращений $L \rightarrow L_1$ от объема элементарной ячейки ромбической фазы $L_1-Ln_2(MoO_4)_3$ по данным [106]. Аномалии в области Gd являются следствием особого электронного строения этого иона с наполовину заполненной $4f$ -оболочкой и в наибольшей степени проявляются при высоких концентрациях Gd^{3+} .

Были изучены области существования твердых растворов на основе структуры $L-Ln_2(MoO_4)_3$ и ряда их свойств [100-106]. При использовании в качестве растворителя расплава $Gd_2(MoO_4)_3$, к которому добавлялись другие молибдаты лантанидов, авторы работы [106] выращивали монокристаллы $Gd_{2(1-x)}Ln_{2x}(MoO_4)_3$ методом Чохральского и определяли количество входящих в структуру ионов другого РЗЭ. Установлены неограниченное замещение атомов Gd на Sm и Tb и последовательно сужающаяся с увеличением разницы в размерах ионов Gd и Ln область концентрации твердых растворов на основе $L-Gd_2(MoO_4)_3$. С той же закономерностью уменьшается коэффициент распределения Ln между растущим кристаллом и исходным расплавом.

На рис.2.6,б изображена схема изменения концентрационной области устойчивости структуры в зависимости от величины "среднезвешенного" ионного радиуса РЗЭ (\bar{r}), определяемого как $\bar{r} = (1-x)r_1 + xr_2$, где x - относительное количество катиона с ионным радиусом r_2 . Отмечена нелинейность изменения температуры Кюри с составом в системе $Gd_{2(1-x)}Sm_{2x}(MoO_4)_3$ при одновременном изменении параметров ячеек по правилу Вегарда. В случае тройных составов $Gd_{2(1-x-y)}Ln_xLn'_y(MoO_4)_3$ максимальная граница замещения $(x+y)_{\max}$ наблюдается для пар РЗЭ, симметрично отстоящих от Gd по величине ионного радиуса [100].

С-семейство

К структурному семейству $C-Ln_2(BO_4)_3$ принадлежат те представители соединений РЗЭ, для которых характерна (или возможна) октаэдрическая кислородная координация. Термический интервал устойчивости C -структуры закономерно расширяется с уменьшением размеров редкоземельных ионов, при этом температуры плавления растут, а полиморфных превращений в низкотемпературные модификации иного строения резко убывает.

Этот каркасный тип структуры является распространенным в классе солеобразных соединений с тетраэдрическими анионами, общая кристаллохимическая формула имеет вид $Me_P = \{ [M_2^{[6]}(B^{[4]}O_4)_3]^{P-} \}^{\infty}$, где $P=0+4$.

Наиболее существенной особенностью структуры $C-Ln_2(BO_4)_3$ является доминирующее значение тетраэдров BO_4 как единичных строительных единиц, уложенных в кристаллическом пространстве в два слоя, подобно гексагональной плотнейшей упаковке сфер. При такой трактовке выступает явная структурная аналогия между строением корунда (Al_2O_3 , пр.гр. $R\bar{3}c$) и каркасом описываемых $C-Ln_2(BO_4)_3$, поскольку атомы Ln в структурах последних по "корундовому" закону заселяют "октаэдрические" пустоты кладки тетраэдров BO_4 [107].

В литературе опубликованы результаты рентгеноструктурных исследований вольфрамата [76] и молибдата [107] скандия. Элементарные ячейки этих изоструктурных соединений ромбические ($Z=4$), их параметры в стандартной установке осей пр.гр. $Pbcn$ представлены в табл.2.1 и 2.2. Обращает на себя внимание крайне малая плотность модификаций со структурами C -типа среди прочих форм $Ln_2(BO_4)_3$, что связано с особенностями объединения координационных полиэдров - тетраэдров BO_4 и октаэдров LnO_6 - в трехмерный ажурный каркас.

Десямическая неоднородность каркаса отражается в пластинчатом габитусе кристаллов, их спайности параллельно пинакoiду (100) и оптической отрицательности. Показатели преломления желтого света составляют у $Sc_2(WO_4)_3$: $n_x=1,752$; $n_y=1,746$; $n_z=1,730$; угол оптических осей $2V=60(5)$ [76]. Авторы [108] обнаружили необычное изменение коэффициентов термического расширения (α). Для вырезанного из большого монокристалла кубика, ребра которого были параллельны кристаллографическим осям и составляли 0,5 мм, величина α составила: для [100] $+4,43 \cdot 10^{-6}$; для [010] $-5,65 \cdot 10^{-6}$ и для [001] $-1,60 \cdot 10^{-6}$ мм/град. Эти данные относятся к стандартной установке $Pbcn$.

Внутри каркаса имеются крупные полости, объединенные между собой в разветвленную систему каналов широкого сечения. В этих полостях могут располагаться дополнительные атомы. В структурах иной, чем $Ln_2(BO_4)_3$, стехиометрии в большинстве случаев при ромбоэдрической разновидности каркаса указанные полости заселены крупными малозарядными катионами, такими, как Na , K , Sr , Ba . При этом соединения обладают свойствами суперионных проводников при температурах выше $300^\circ C$, а в некоторых случаях - и сегнетовых электриков [109].

В нормальных вольфраматах и молибдатах (1:3) отмеченные полости не заняты дополнительными атомами, однако при возрастании размеров октаэдров LnO_6 из-за одновременного роста размеров сечений каналов создаются благоприятные условия для внедрения в полости молекул воды. Если соединения со скандием могут храниться сколько угодно долго на воздухе, то уже их аналоги с лутецием проявляют гигроскопичность, которая резко усиливается при переходе к РЗЭ с более крупными размерами. При этом происходит настолько быстрое разруше-

ние монокристаллов, что не удается получить качественных рентгенограмм у многих соединений с такой структурой. Например, 1 моль $Y_2(WO_4)_3$ за 20 мин поглощает около 1,4 моля H_2O [110]. Конечный состав гидратов — $Ln_2(EO_4)_3 \cdot 3H_2O$ [67, 82, 92, 110].

По причине чрезвычайной гигроскопичности препаратов параметры элементарных ячеек молибдатов определены недостаточно точно, на что указывают авторы оригинальных работ [10, 68, 77]. Аналогичные характеристики вольфраматов с $Ln=Tb-Tm, Y$ в литературе вообще не приведены.

На порошковых рентгенограммах $Ln_2(MoO_4)_3$ с $Ln=Ho-Yb$ авторы [67, 82] фиксировали дополнительные по отношению к ромбической ячейке типа вольфрамата скандия рефлексы, учет которых требовал удвоения периода с ячеек в установке $Pbcp$ [67]. Кривые изменения формульных объемов этих соединений (тип C1) по ряду PЗЭ (см. рис. 2.4) имеют несколько отличный от области $Lu-Sc$ ход. По сравнению с найденным значением для $Lu_2(MoO_4)_3$ наблюдаемые величины V/Z у них несколько занижены. По-видимому, в ромбическом каркасе происходит значительная перестройка, не изменяющая основного принципа его построения и не сопровождающаяся сменой координационных чисел катионов, но обеспечивающая некоторое уплотнение чрезвычайно "рыхлой" исходной структуры. Нечто подобное обнаружено у моноклинных низкотемпературных форм нормальных молибдатов и вольфраматов трехвалентных элементов с меньшими величинами ионных радиусов (пр. гр. $P2_1/a$; $Z=8$). Векторы ячеек моноклинового типа C2 и ромбического C связаны соотношениями [77]

$$a_{C2} = a_C - b_C; \quad b_{C2} = c_C; \quad c_{C2} = 2b_C.$$

Превращение $C \rightleftharpoons C2$ имеет сегнетоупругую природу, и его температура последовательно уменьшается с понижением электроотрицательности трехвалентного катиона.

Переход между ромбической (пр. гр. $Pbcp$) и моноклинной (пр. гр. $P2_1/a$) формами исходного каркаса C-типа обнаружен также у $Sc_2(MoO_4)_3$ при $9^\circ C$ [77]. Вольфраматы имеют точки переходов приблизительно на $100-200^\circ C$ ниже по сравнению с соответствующими молибдатами.

Другие структуры $Ln_2(EO_4)_3$

Наблюдаемое многообразие структурных типов $Ln_2(EO_4)_3$ усложняют результаты Нассая с сотр. [67], получивших при охлаждении расплава молибдатов с $Ln=Eu-Dy$ новую модификацию с вероятной кубической симметрией по данным высокотемпературной порошковой рентгенографии (тип J). Эти результаты затем подтвердил Бриксер [68], который, однако, отнес тип J к метастабильной форме соединений на основании того, что фазы J образуются из переохлажденных расплавов и никогда

не обнаруживаются при нагревании высокотемпературных L-модификаций.

По мнению авторов [67], теплота кристаллизации J-формы молибдата тербия составляет около 210 кДж/моль, равна сумме двух наблюдаемых при охлаждении экзотермических эффектов. В работе [111] справедливо отмечена нереальность высоких величин тепловых эффектов, оцененных авторами [67].

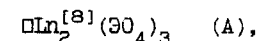
Обратим внимание на то, что параметр элементарной ячейки $a = 10,44 \text{ \AA}$ имеет тот же порядок, что и периоды кубических решеток соединений общего состава $A_2M_2(EO_4)_3$ со структурой лангбейнита $K_2Mg_2(SO_4)_3$ (пр. гр. $P2_13$; $Z=4$) [112]. Последняя характеризуется иной, чем у $C-Ln_2(EO_4)_3$, конструкцией каркаса из связанных по вершинам EO_4 -тетраэдров и октаэдров MO_6 .

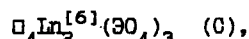
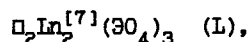
Об еще одной кубической фазе, обнаруженной у $Dy_2(MoO_4)_3$ выше точки полиморфного превращения соединения при $1030^\circ C$, сообщил Бриксер [68]. При охлаждении вытянутых по Чохральскому из расплава монокристаллов этой фазы происходит их полное разрушение в процессе полиморфного превращения в G-форму, свидетельствующее о резких различиях в строении обеих модификаций. Значение формульного объема полученной Бриксером кубической фазы стоит особняком в ряду аналогичных величин V/Z для других модификаций $Ln_2(MoO_4)_3$ (см. рис. 2.4). Плотность заполнения кристаллического пространства при этом промежуточная между типами C и L с соответственно шестерной и семерной кислородной координацией атомов PЗЭ.

Особенности полиморфизма $Ln_2(EO_4)_3$

По всему комплексу проявляемых физико-химических свойств соединения $Ln_2(EO_4)_3$ подразделяются на три основные группы, внутри которых свойства меняются незначительно (в том числе и при переходе от одной подгруппы к другой). Это соответственно G, L и A-семейства структур, в которых кислородная координация PЗ-катиона последовательно меняется по ряду $6 \rightarrow 7 \rightarrow 8$ с увеличением размера иона Ln^{3+} . В характере изменения свойств молибдатов и вольфраматов, за исключением отсутствия у $Ln_2(WO_4)_3$ структур с семерной координацией редкоземельного катиона, наблюдается параллелизм.

В соответствии с эффектом "лантаноидного" сжатия величина V/Z плавно уменьшается в каждой группе соединений сходного строения с увеличением порядкового номера PЗЭ. Переход к следующей группе сопровождается скачкообразным изменением соотношения V/Z , что обусловлено различными количеством и размерами пустот в каркасах структур:





где \square - вакантный узел катионного остова. Эффекта "гадолиниевого" излома в изменении V/Z не обнаруживается.

Превращение $\text{L} \rightarrow \text{A}$, по данным [113], происходит через стадию образования аморфного продукта при внешнем воздействии давления 65000 атм в температурах 25–400°C. Автору удалось "заморозить" промежуточную стадию превращения благодаря тому, что термодинамически нестабильная при температурах ниже $\text{A} \rightleftharpoons \text{L}$ -превращения (850°C)

Т а б л и ц а 2.3

Коэффициенты уравнения Мейера-Келли (Дж/моль) для $\text{In}_2 (\text{SO}_4)_3$

In	Э	Тип струк- туры	a	b·10 ³	c·10 ⁵	-d	ΔT, K	Литера- тура
La	W	A3	352,2	57,9	65,8	132218	391–1238	[118]
Sm	W	A3	376,8	46,6	72,6	140817	298–1274	[119]
Dy	W	A3	398,2	44,8	88,6	152420	298–1243	[120]
Dy	W	C	398,1	19,6	—	120440	1243–1494	[120]
Ho	W	A3	460,7	-1,09	119,2	177276	298–1150	[121]
Ho	W	C	415,5	6,07	—	124390	1150–1491	[121]
Y	W	C	404,7	13,0	106,6	157569	298–1509	[122]
La	Mo	A1	201,1	157,5	37,6	61274	298–973	[111,123]
Pr	Mo	A1	364,6	66,7	105,7	149980	298–973	[111,123]
Nd	Mo	A1	305,3	90,9	37,6	111700	298–973	[111,123]
Sm	Mo	L1	280,0	98,9	-6,55	90400	298–915	[111,123]
Eu	Mo	L1	313,3	94,6	37,7	114580	298–915	[111,123]
Gd	Mo	L1	338,3	53,1	36,7	117870	298–973	[111,123]
Tb	Mo	L1	297,1	77,6	7,82	97654	298–973	[111,123]
Dy	Mo	L1	431,8	110,4	129,6	173000	298–973	[111,123]
Ho	Mo	L1	341,4	54,4	37,6	119420	298–973	[111,123]
Tm	Mo	C1	217,7	134,8	-29,3	67030	298–973	[111,123]
Yb	Mo	C1	349,6	408,8	37,6	120590	298–973	[111,123]
In	Mo	C	237,9	117,7	-12,6	76850	298–973	[111,123]
Y	Mo	C1	357,1	222,0	37,7	121120	298–973	[111,123]
So	Mo	C	347,9	330,9	35,9	118890	298–973	[111,123]

Примечание. $H_T - H_{298} = aT + bT^2 + cT^{-1} + d$, Дж/моль;
 $c_p = a + 2bT - cT^{-2}$, Дж/(моль·К);
 $\bar{c}_p = (a + 298b) + bT - (c/298)T^{-1}$, Дж/(моль·К).

L-форма соединения имеет на 24% больший формульный объем по сравнению с "равновесной" шеелитоподобной формой $\text{A4-Gd}_2 (\text{MoO}_4)_3$, а само превращение при температурах порядка 300–500°C кинетически заторможено. Аморфный промежуточный продукт, названный в оригинальной работе "π-модификацией" соединения, обладает плотностью 5,19 г/см³, промежуточной между начальным и конечным веществами и характеризуется достаточно высокой микротвердостью.

На рис.2.4 изображены области существования различным образом (C, L, A) организованных структур в зависимости от размеров In^{3+} катионов в шестерной, семерной и восьмерной кислородной координации. Поля существования различных модификаций в единой шкале размерного фактора In^{3+} практически не пересекаются (за исключением $\text{L-In}_2 (\text{MoO}_4)_3$ с In-Pr, Nd , которые в отличие от других форм $\text{In}_2 (\text{SO}_4)_3$ удается выделить с особым трудом).

Резкое изменение свойств при переходах структурных семейств A-L-O делает неправомерным использование сравнительных методов для оценки термодинамических свойств соединений. Этим легко объясняются различия в оценках термодинамических характеристик этих веществ [114,123]. В табл.2.3 приведены термодинамические свойства $\text{In}_2 (\text{SO}_4)_3$, полученные разными авторами.

Величина теплового эффекта превращения $\text{A} \rightarrow \text{C}$ у $\text{In}_2 (\text{WO}_4)_3$ составляет 14,2 и 10,3 кДж/моль у соединений с In-Dy [120], но [121] соответственно.

На рис.2.7 изображена типичная для этих соединений кривая изменения теплоемкости от температуры у $\text{Dy}_2 (\text{WO}_4)_3$ [120].

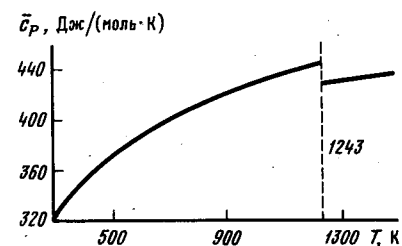


Рис.2.7. Температурная зависимость теплоемкости $\text{Dy}_2 (\text{WO}_4)_3$

Тепловой эффект превращения A-L имеет меньшую величину [111] (6,7 кДж/моль у $\text{Sm}_2 (\text{MoO}_4)_3$). Эти переходы являются реконструктивными и сопровождаются принципиальными изменениями строения.

Дисторсионный переход L-L1 связан лишь со смещениями атомов (до 0,4 Å) в пределах единой структурной первоосновы, и соответствующий ему тепловой эффект мал (≈ 0,8 кДж/моль у $\text{Gd}_2 (\text{MoO}_4)_3$), а на кривых $c_p(T)$ обнаруживаются лишь λ-максимумы [111,124,125].

При уменьшении порядкового номера у РЗЭ, начиная с Rg, температуры превращения в более высокотемпературную модификацию понижаются, а температуры плавления возрастают.

Возможна следующая формальная трактовка этого явления. Известно [126], что устойчивость той или иной координации катионов анионами можно связать с эмпирическим правилом Магнуса-Гольдшмидта, основанным на соотношении ионных радиусов катиона и аниона.

При изменении температуры амплитуды тепловых колебаний разных атомов в структуре увеличиваются неодинаково – в большей степени у легких атомов кислорода, чем у тяжелых катионов (Ln, Э). Тем самым верхняя граница устойчивости малых координационных чисел (например, 6 у Ln) должна возрастать с повышением температуры [127].

Все известные полиморфные модификации нормальных молибдатов и вольфраматов связаны обратимыми переходами. Вместе с тем при термическом анализе обнаруживается сильный температурный гистерезис (до 200°C) у некоторых превращений при охлаждении. Особенно это характерно для модификаций $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$. В результате их быстрого охлаждения высокотемпературные формы часто оказываются "кинетически заторможенными". При этом в случае Gd установлено, что монокристаллы $\text{Li-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ при комнатной температуре в течение более чем 6 лет не претерпевают изменений [67].

При повышении температуры вследствие увеличения тепловых амплитуд колебаний атомов создаются условия для превращения $\text{Ln}_2(\text{ZO}_4)_3$ в термодинамически стабильные формы соединений. При этом температуры разрушения "замороженных" кристаллов закономерно возрастают с увеличением порядкового номера РЗЭ, отражая тем самым факт повышения устойчивости КЧ 7 и снижения устойчивости КЧ 8 по кислороду у редкоземельных катионов конца ряда. Переходы в стабильные формы легче осуществляются у измельченных кристаллов, что вполне естественно с точки зрения диффузионной трактовки полиморфных переходов. Например, крупные монокристаллы $\text{Li-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ при 400°C сохраняются в течение недели отжига, тогда как растертый в порошок образец начал переходить в А4-форму уже в течение 3 ч [67].

Полиморфные переходы в рамках одной структурной группы соединений состава $\text{Ln}_2(\text{ZO}_4)_3$ можно классифицировать как процессы смещения или упорядочения. При смещении в данном случае достигается выигрыш в степени заполненности кристаллического пространства. В наибольшей степени изменение величины V/Z обнаруживается у С-структуры, как содержащей наибольшее количество пустот, в меньшей степени – у L-структуры. Высокая симметрия допускает несколько равноценных путей деформации структуры. Это необходимое условие для проявления у кристаллов свойств сегнетоэластиков (а при утрате структурой центров симметрии – и сегнетоэлектриков).

Другая причина смещений атомов по отношению к идеальной ("высо-

котемпературной") структуре – стремление Mo (VI) и особенно W (VI) увеличить свою кислородную координацию при неравномерном окружении тетраэдров ZO_4 высокоразрядными катионами [128]. Например, у $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ (тип А3) оно приводит к возрастанию кислородной координации вольфрама до 5. При повышении температуры или замене W на Mo отмеченное явление должно проявляться в меньшей степени. Превращение типа смещения легко реализуется и сопровождается малыми по величине тепловыми эффектами. Высокотемпературные формы в "чистом виде" незакаливаемы, так как скорость обратного превращения при этих температурах очень высока.

Другой тип превращений в рамках единой структурной основы – упорядочение разноразмерных частиц (в том числе и вакансий) по однотипным позициям. Различные по способу упорядочения частиц фазы одного химического состава обладают близкими термодинамическими свойствами, причем чем меньше количество "посадочных" мест по отношению к общему числу занимаемых атомами позиций в структуре (как это наблюдается у $\text{Ln}_2(\text{ZO}_4)_3$), тем более близкими будут эти свойства. Поэтому тепловые эффекты процессов упорядочения, идущих по диффузионному механизму, малы.

На практике часто удается получить различным образом упорядоченные кристаллы, например с шеелитоподобными структурами, у двойных молибдатов и вольфраматов (см. главу 3). Тип упорядочения при этом может зависеть и от способа получения фазы, и от ее предистории, и от наличия в составе соединения примесных атомов.

2.3. Строение и физико-химические свойства соединений состава Ln_2ZO_6

К настоящему времени в литературе описаны представители по крайней мере семи структурных типов оксивольфраматов РЗЭ [128], в трех типах структур получены оксимолибдаты [129]. Температуры взаимных переходов различных модификаций этих соединений приходится на обычный для синтеза оксивольфраматов и оксимолибдатов РЗЭ диапазон (900–1400°C). Превращения высокотемпературных форм в низкотемпературные при температурах ниже 1500°C кинетически заторможены [13], поскольку имеют реконструктивную природу [128]. В зависимости от условий синтеза образцов и режима охлаждения до комнатной температуры оказывается возможным получение в качестве конечного продукта сложной смеси модификаций соединения (до четырех фаз одновременно) [13]. По этой причине в серии работ [25, 130, 131], основным методом исследования в которых был рентгенофазовый анализ поликристаллов, высказывались противоречивые суждения о принадлежности полученных соединений к тому или иному структурному типу и

даже делались попытки индиферирования рентгенограмм неодофазных образцов.

В табл.2.4 и 2.5 дана сводка параметров элементарных ячеек различных модификаций оксимолибдатов и оксивольфрамов, изученных в работах [13,40,57,128-145], а на рис.2.8 представлены зависимости формульных объемов этих соединений от куба ионного радиуса редкоземельного катиона. Основные термодинамические свойства соединений приведены в табл.2.6.

Т а б л и ц а 2.4

Оксимолибдаты Ln_2MoO_6

Ln	Тип струк- туры	Параметры ячейки				$d_{\text{изм}}'$ г/см ³	$t_{\text{пл}}'$ °C	Литература
		a, Å	b, Å	c, Å	β , град			
La	X	5,798	-	32,038	-	5,72		[57,128,136]
	XI* ¹	5,628	-	-	-			[129]
	II	16,78	11,74	5,63	107,3			[129]
Ce	XI* ²	5,578	-	-	-			[57]
	X	5,699	-	31,704	-	6,04		[57,128,136]
	XI* ¹	5,543	-	-	-			[129]
Nd	II	16,73	11,46	5,55	107,9			[129]
	X	5,658	-	31,586	-	6,19		[57,128,136]
	XI* ¹	5,518	-	-	-			[129]
Sm	II	16,69	11,38	5,52	107,8			[129]
	X	5,605	-	31,372	-			[57,128]
	II	16,628	11,272	5,470	108,28	6,62		[57,136,137]
Bu	II	16,558	11,218	5,439	108,16	6,83		[57,136,137]
Gd	II	16,514	11,185	5,425	108,33	7,03	1720	[57,136,137]
Tb	II* ²	16,462	11,119	5,396	108,35	7,09	1620	[57,136,137]
Dy	II* ³	16,404	11,071	5,371	108,33	7,30	1750	[57,136,137]
Ho	II* ³	16,355	11,028	5,349	108,44	7,50	1780	[57,136,137]
Y	II* ³	16,348	11,022	5,351	108,44	5,34	1760	[57,136,137]
Er	II* ³	16,318	10,985	5,328	108,48	7,61	1790	[57,136,137]
Tm	II	16,266	10,933	5,310	108,57	7,78	1830	[57,136,137]
Yb	II	16,240	10,895	5,290	108,66	7,86	1840	[57,136,137]
Lu	II	16,211	10,875	5,274	108,80	7,95	1890	[57,136,137]

*¹ Период субъячейки. *² Вероятно, содержит Ln в степени окисления (IV). *³ Параметры ячеек в стандартной установке получены нами из данных работы [57].

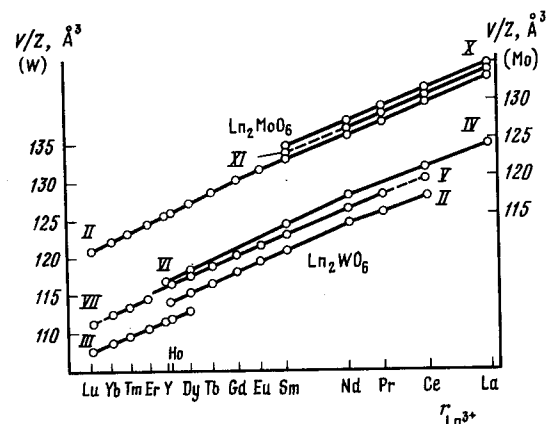


Рис.2.8. Зависимость формульного объема разных модификаций Ln_2WO_6 от величины ионного радиуса Ln^{3+}

Т а б л и ц а 2.5

Оксивольфраматы Ln_2WO_6

Ln	Тип струк- туры	Параметры ячейки				$d_{\text{изм}}'$ г/см ³	$t_{\text{пл}}'$ °C	Литература
		a, Å	b, Å	c, Å	β , град			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
La	I	7,516	10,347	12,793	-			[133]
	IV	5,512	-	8,880	-		1690	[13]
Ce	I	7,454	10,318	12,694	-			[133]
	II	16,723	11,524	5,570	107,61		1545	[132]
	IV	5,469	-	8,790	-			[13]
Pr	II	16,691	14,436	5,546	107,54	7,14	1645	[40,132,134]
	IV*	5,44	-	8,75	-			
	V	5,394	9,274	10,241	-			[128,140]
Nd	II	16,626	11,384	5,522	107,58	7,56	1675	[40,132,134]
	IV	5,426	-	8,695	-			[13]
	V	5,364	9,255	10,191	-			[140]
Sm	II	16,490	11,259	5,464	107,62	7,76	1690	[40,132,134]
	IV	5,362	-	8,628	-			[13]
	V*	5,312	9,168	10,070	-			

Таблица 2.5 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Eu	II	16,443	11,211	5,442	107,59	8,09	1690	[40,132,134]
	IV*	5,35	-	8,57	-			
	V*	5,292	9,136	10,052	-			
Gd	II	16,396	11,173	5,425	107,72	8,18	1700	[40,132,134]
	IV*	5,33	-	8,54				
	V	5,278	9,116	10,012				[140]
Tb	II	16,332	11,118	5,398	107,73	8,32	1700	[40,132,134]
	IV*	5,31	-	8,50				
	V	5,248	9,089	9,982				[140]
Dy	II	16,278	11,067	5,369	107,80	8,67	1700	[40,132,134]
	III	7,620	5,360	11,409	104,31			[134]
	IV	5,280	-	8,460	-			[13]
	V	5,243	9,049	9,939				[140]
Ho	II	16,222	11,037	5,336	107,81		1700	[40,132,134]
	III	7,600	5,339	11,364	104,41	8,94		[132,135]
	IV*	5,27		8,43				
	V	5,212	9,025	9,903				[140]
Y	II*	16,20	11,02	5,33	107,8		1700	[39,40]
	III	7,591	5,336	11,362	104,39			[40,132,134]
	IV	5,255	-	8,442				[13]
	V	5,213	9,024	9,907	-			[140]
	VI	8,591	20,840	5,233				[141]
Er	III	7,578	5,318	11,319	104,46	9,17	1700	[40,132,134]
	V	5,196	8,996	9,862	-			[140]
	VII	15,770	10,524	5,517	-			[142]
Tm	III	7,554	5,302	11,287	104,51	9,28	1700	[40,132,134]
	VII*	15,74	10,48	5,50				
Yb	III	7,529	5,282	11,259	104,60	9,45	1700	[40,132,134]
	VII	15,712	10,436	5,479	-			[142]
Lu	III	7,523	5,268	11,225	104,65	9,62	1700	[40,132,134]

* Параметры ячеек получены интерполяцией.

К структурному типу I оксидовольфраматов РЗЭ относится низкотемпературная модификация La_2WO_6 . Большинство авторов [6,11,12,149] полагают, что она имеет гексагональную структуру и область гомогенности до 54 мол.% в сторону WO_3 . В работах [11,12,135] показано, что для кристаллов оксидовольфрамата лантана характерен поли-

Таблица 2.6

Коэффициенты уравнения Майера-Келли для аппроксимации термодинамических функций оксидовольфраматов РЗЭ (Дж/моль)*¹

Состав	a	b·10 ⁻³	c·10 ⁵	-d	ΔT, K	Литература
La_2WO_6 * ²	215,4	13,2	42,84	79750	298-1524	[146]
$\text{La}_{14}\text{W}_8\text{O}_{45}$ * ³	1292,5	262,5	189,5	472290	399-1474	[146]
Sm_2WO_6	238,5	14,73	72,55	96759	298-1522	[147,148]
Dy_2WO_6	249,9	0,34	59,6	94530	298-1472	[120]
Ho_2WO_6	256,86	2,47	80,88	103931	298-1500	[121]
Y_2WO_6	211,8	10,2	45,52	79320	298-1509	[122]

$$H_T - H_{298} = aT + bT^2 + cT^{-1} + d, \quad \text{Дж/моль};$$

$$C_P = a + 2bT - cT^{-2}, \quad \text{Дж/моль};$$

$$C_P = a + 298b + bT - (C_{298})T^{-1}, \quad \text{Дж/моль}.$$

*² Возможно, относится к двухфазному образцу (см. текст).

*³ Может относиться к смеси гексагональных фаз.

пизм: у разных образцов параметр a гексагонального базиса элементарной ячейки лежит в пределах 9,02-9,04 Å, тогда как период c изменяется в кратных $c_0=5,37$ отношениях: $c_i = nc_0$. В большинстве случаев $n=6$. Охарактеризованы также кристаллы с $n=4, 5, 7, \dots, 11$ [11,12]. Основная форма роста монокристаллов всех политипов - гексагональные пластины с развитым пинакоидом {001}. Реже встречаются изометричные кристаллы с развитыми гранями призмы {100} и бипирамиды {101} {111}. Отсутствие сигнала ГВГ и пьезоэффекта может свидетельствовать в пользу их центросимметричности.

Было проведено исследование сростков кристаллов "шестислойного" политипа на автодифрактометре [133]. Параметры тригональной ячейки составляли: $a=9,045(4)$; $c=32,79(4)$ Å. Анализ систематических погасаний рефлексов показал, что имеются "запрещенные" в предложенной авторами [11] пр.гр. $R\bar{6}_3/mmc$ отражения.

Ввиду немонотонности всех изученных автором работы [128] объектов (отдельные низкосимметричные индивиды сростаются в образования с псевдосимметрией Лауэ-класса $6/mmm$) оказалось невозможным определение точного строения (и состава) этого оксидовольфрамата лантана. Ясно только, что в пределах одного элементарного блока толщиной c_0 катионы располагаются в большинстве своем на двух уровнях, отстоящих друг от друга на величину $c_0/2$. Вдоль оси c проходят колонки WO_6 -полиэдров с минимальным расстоянием $W-W$, составляющим $3/4c_0 \approx 4,0$ Å. Одним из вариантов химического состава

"шестислойного" политипа является $\text{La}_{18}\text{W}_{10}\text{O}_{57}$ (47,37 мол.% La_2O_3 ; $d_{\text{внч}}=7,50$ г/см³ при $Z=2$), что близко к приводимой в работе [4] нижней экспериментальной установленной границе "твердых растворов": 46,7 мол.% La_2O_3 (состав $7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{WO}_3$). По данным авторов [11], $d_{\text{изм}}=7,45(3)$ г/см³, однако химический состав кристаллов близок к 45,5 мол.% La_2O_3 + 55,5 мол.% WO_3 . Состав La_2WO_6 при такой структуре, вероятно, не реализуется.

В области более богатой La_2O_3 имеется также фаза КФ иного строения. Авторы работы [6] утверждают, что в данном случае речь идет о соединении 11:9 без заметных областей гомогенности с тетрагональной элементарной ячейкой ($a=12,78$; $c=24,35$ Å). Авторы работы [133], напротив, считают КФ низкотемпературной формой I- La_2WO_6 с приведенными в табл.2.4 параметрами ромбической элементарной ячейки.

При $Z=8$ значение $d_{\text{внч}}=7,44$ г/см³ соответствует значению $d_{\text{изм}}=7,44$ г/см³ для образца, содержащего 50 мол.% La_2O_3 + 50 мол.% WO_3 [4]. Предложенный вариант справедлив и для твердых растворов Ln_2WO_6 ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Eu}$) и описанной в работе [20] модификации Ce_2WO_6 . Величина V/Z в предположении состава Ln_2WO_6 имеет тот же порядок, что и аналогичные величины других модификаций оксивольфрамов РЗЭ (рис.2.8). Это, однако, нуждается в подтверждении структурным исследованием.

Из-за практической невозможности получения однофазного образца, содержащего 50 мол.% La_2O_3 (даже отжигом при 1400°C в течение 10 сут. [4]), следует с известной осторожностью относиться к выполненным термодинамическим исследованиям [146], результаты которых приведены в табл.2.6 (авторы этой работы опирались на интерпретацию фазовых соотношений в системе La_2O_3 - WO_3 , данную авторами в работе [51]).

Кроме того, для оксида лантана (исходного компонента системы) характерно сильное поглощение атмосферной влаги и CO_2 с образованием ряда гидроксокарбонатов, гидроксида, основных карбонатов и т.п. Полное обезвоживание и декарбоксилирование происходят при температурах порядка 1000-1050°C [150], причем потеря массы при отжиге реактива La_2O_3 составляет 4 мол.%. Прокаленный оксид лантана вновь начинает реагировать с H_2O и CO_2 на открытом воздухе. Поэтому при изучении систем, содержащих La_2O_3 , можно получать конечные продукты с уменьшением в них количества оксида лантана.

Структурный тип II (моноклинная центрированная ячейка; пр.гр. $C2/c$; $Z=8$) является наиболее характерным для Ln_2WO_6 : получены оксимолибдаты с La и Pr-Lu, Y и оксивольфраматы от Ce до Ho (включая Y) с этой структурой [40,57,128-137,151,152]. Параметры элементарных ячеек кристаллизующихся в структурном типе II соединений даны в табл.2.4 и 2.5 в стандартной установке (пр.гр. $C2^6=C2/c$). В обшир-

ном списке литературы [25,33,57,129,132,137,138] эти параметры приведены в нестандартной I-установке с углом моноклинности, близким к 90° (например, у Sm_2MoO_6 $a=5,470$; $b=11,272$; $c=15,791$ Å; $\beta=90,92^\circ$ [57], причем обозначения осей a и c поменяли местами). Изучено строение четырех представителей этого типа: Nd_2WO_6 [138], Sm_2MoO_6 [129] и Gd_2WO_6 ($\text{W}=\text{Mo}, \text{W}$) [128,153].

Структура типа II составлена из трех типов восьмивершинников LnO_6 в форме деформированных кубов. Между собой они обобщают ребра. Каждый шестой атом кислорода имеет в своем окружении четыре редкоземельных катиона по тетраэдру. Эти группировки сшиваются по ребрам в параллельные бесконечные ленты толщиной в один и шириной в два тетраэдра. Таким образом, образуется радикал $\{[\text{Ln}_3\text{O}_2]^{5+}\}^\infty$. Атомы молибдена (вольфрама) имеют пятерное окружение атомами кислорода по мотиву деформированной бипирамиды. Последняя происходит из тетраэдра, на центральный атом которого влияют два дополнительных атома, один из которых приближен до 2,19 Å (в MoO_5) и 2,11 Å (в WO_5), а другой удален настолько, что его можно не учитывать при описании координации катиона. Катионный остов структуры принадлежит флюоритовому типу. Сравнительно сложный способ чередования разноразмерных катионов Ln^{3+} и Mo^{6+} по его узлам находит свое отражение в векторной связи элементарных ячеек кристаллизующихся в типе II- Ln_2WO_6 -соединений $\{a_{II}\}$ и флюорита $\{a_F\}$:

$$a_{II} = 3a_F - c_F; \quad b_{II} = 2b_F; \quad c_{II} = c_F.$$

Пятерное ближайшее кислородное окружение атомов Mo и W в структурах II- Ln_2WO_6 находит свое отражение в колебательных спектрах соединений [151,154-156]. Теоретико-групповой анализ оптически активных колебаний кристаллов приводит к следующим результатам [155]:

$$\Gamma_{\text{опт.кол}} = 26A_g(\text{КР}) + 28B_g(\text{КР}) + 25A_u(\text{ИК}) + 26B_u(\text{ИК}).$$

Из-за небольшого резонансного взаимодействия колебаний кристаллов количество наблюдаемых полос поглощения в ИК-спектре сокращено до 33, а максимумов КР - до 31, причем частоты в ИК- и КР-спектрах оказываются близкими по величине [155]. Резонансное расщепление становится заметным в ИК-спектрах лишь для самых тяжелых Ln, достигая 18 см⁻¹ у Lu.

С уменьшением размеров ионов РЗЭ как в ряду оксимолибдатов, так и оксивольфрамов наблюдается закономерное смещение частот в высокочастотную область спектра. В наибольшей степени это относится к области 600-350 см⁻¹. По данным работы [155], где выполнен расчет частот и формы нормальных колебаний II- Ln_2WO_6 в "полимерном" приближении, область частот $\omega > 690$ см⁻¹ является областью характе-

Таблица 2.7

Силловые поля кристаллов $\text{II-Ln}_2\text{O}_6$

Силловая постоянная $\cdot 10^6, \text{см}^{-2}$	Sm_2MoO_6	Lu_2MoO_6	Sm_2WO_6	Dy_2WO_6
$K_{\text{э-01},4}$	8,0	8,3	8,8	9,0
$K_{\text{э-02},3}$	6,9	7,3	7,7	7,7
$K_{\text{э-05}}$	6,4	6,5	6,4	6,4
$K_{\text{Ln-O}}$	3,3-1,9	4,8-2,1	3,7-1,9	4,3-2,0
$K_{\text{O-э-O}}$	1,1	1,1	1,2	1,2
$K_{\text{O-Ln-O}}$	0,5	0,5	0,4	0,4
$K_{\text{э-O-Ln}}$	1,0	1,0	0,6	0,7
$H_{\text{э-O}}^{\text{э-O}}$	0,1-0,2	0,2	0,5-0,7	0,4-0,6
$H_{\text{Ln-O}}^{\text{Ln-O}}$	0,2	0,2	0,2	0,2
$H_{\text{э-O}}^{\text{Ln-O}}$	0,2	0,1	0,2	0,2
$A_{\text{э-O}}^{\text{O-э-O}}$	0,3	0,1	0,3	0,3
$\gamma_{\text{э-O}}^{\text{O-э-O}}$	0,1	0,1	0,1	0,1

ристических по форме валентных колебаний пятивершинников ЭO_5 . Силловые поля кристаллов $\text{II-Ln}_2\text{O}_6$ характеризуются приведенными в табл.2.7 параметрами.

Была проведена оценка параметров кристаллического поля в легированных европием оксимолибдатах и вольфраматах со структурой типа II. В области $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ перехода Eu^{3+} обнаружены две линии разной интенсивности, различающиеся на 20-30 см^{-1} , штарковские компоненты уровня 7F_1 для двух типов центров смещены также на 20-30 см^{-1} , а центры тяжести уровня 5D_1 сдвинуты друг относительно друга на 40-50 см^{-1} .

Характер изменения величин параметров кристаллического поля, определенных в работе [156] для приближения локальной симметрии C_{2v} у ионов Eu^{3+} (табл.2.8), свидетельствует об уменьшении моноклининого искажения структуры по мере возрастания порядкового номера РЗЭ. Аналогичным образом изменяется и величина угла моноклининости β' элементарных ячеек в нестандартной I-установке: $\beta' = 90,92$ и $90,19^\circ$ для Sm_2MoO_6 и Lu_2MoO_6 соответственно [57].

Структурный тип III (пр.гр. $P2_1/c$; $Z=4$ [139]) представлен оксидвольфраматами тяжелых РЗЭ (см. табл.2.4). Их плотность среди

Таблица 2.8

Параметры кристаллического поля Eu^{3+} в $\text{II-Ln}_2\text{O}_6$ (см^{-1})

Ln	B_{20}	B_{22}	B_{40}	B_{42}	B_{44}
La	235	± 63	-384	± 420	2990
Eu	245	± 35	-360	± 390	2970
Gd	245	± 40	-370	± 395	3010
Dy	245	± 43	-375	± 398	3050
Y	275	± 50	-385	± 502	3080
Yb	255	± 70	-388	± 521	3090
Lu	250	± 80	-390	± 528	3100
Eu	200	± 55	-369	± 253	2915
Gd	202	± 63	-371	± 262	2920
Tb	135	± 80	-351	± 258	2850

*1.2 Данные для Mo и W соответственно.

Ln_2O_6 наивысшая (см. рис.2.8). Поэтому не случайно, что выдержкой в течение часа при 65000 атм и 1100°C модификации этого типа были получены для Ho и Dy [132].

Монокристаллы $\text{III-Ln}_2\text{WO}_6$ имеют вид вытянутых вдоль [010] моноклининых призм с хорошо развитыми гранями {102}, по которым обычно происходит двойникование [136].

В структуре типа III, по данным [139], имеются взаимно изолированные октаэдры WO_6 , обеспечивающие катионам семерную и восьмерную кислородную координацию. Таким образом, кристаллохимическая формула соединения типа III имеет вид $\text{Ln}^{[7]}_1\text{Ln}^{[8]}_1\text{W}^{[6]}_6\text{O}_6$.

Семивершинники LnO_7 в виде одношапочной тригональной призмы располагаются в общих положениях, а два сорта восьмивершинников - искаженных антипризм - в частных положениях на осях 2.

Два сорта восьмивершинников LnO_8 неравноценны по своему искажению в трех структурах $\text{III-Ln}_2\text{WO}_6$. Полиэдр вокруг Ln1 правильнее интерпретировать как (6+2)-вершинник. В этом кроется причина рас пространенности типа III у соединений конца ряда РЗЭ. Напротив, восьмивершинник вокруг Ln2 характеризуется близкими значениями межатомных расстояний Ln-O [157]. Эти особенности строения оксидвольфрамов РЗЭ типа III были предсказаны авторами [158] в результате анализа спектра ЭПР и определения структуры уровней основного состояния примесных ионов гадолиния в монокристаллах Y_2WO_6 . В этой работе качественно интерпретированы результаты исследования спектров люминесценции $\text{III-Y}_2\text{WO}_6$, активированных Eu^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} [159,160]. Обладающие большими, чем Y^{3+} , размерами, ка-

тионы Gd^{3+} (используется в качестве парамагнитного зонда ЭПР [158]) и Eu^{3+} (люминесцентный "зонд" [159]) предпочитают размещаться в первую очередь по крупным Ln_2 -полиэдрам, с меньшей вероятностью они замещают два других сорта атомов. Их введение в "триклинные" позиции Ln_3 затруднено, что полностью согласуется с результатами рентгеновского определения структуры.

Октаэдрическая кислородная координация атомов вольфрама в $III-Ln_2WO_6$ сказывается на виде колебательных спектров соединений с этой структурой [154]. Колебания с $\omega > 600 \text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям октаэдров WO_6 . С уменьшением размеров ионов РЗЭ частоты увеличиваются [151]. Неравноценность связей $W-O$ отражается на более широком диапазоне наблюдаемых частот валентных колебаний октаэдров в структуре $III-Ln_2WO_6$ по сравнению с найденными в спектрах соединений с перовскитоподобными структурами, где октаэдры WO_6 имеют искажения [151].

Катионный остов структуры родственен остову флюорита. Связь векторов ячеек $III-Ln_2WO_6$ (a_m) и флюорита (a_F) следующая:

$$a_m = a_F - c_F; \quad b_m = b_F; \quad c_m = a_F + 2c_F.$$

Тетрагональные оксидвольфраматы $IV-Ln_2WO_6$ (пр.гр. $P4_2/m$; $Z=2$) получены сверхбыстрой закалкой расплава в установке оптической зонной плавки для соединений с $Ln=La, Ce, Nd, Sm, Dy, Y$ [8, 13, 141]. Методом БРФА показано, что они устойчивы при температурах выше 1400°C и являются самыми высокотемпературными модификациями Ln_2WO_6 . Предполагается, что все оксидвольфраматы РЗЭ и иттрия могут кристаллизоваться в этом типе [13]. Их строение определено на кристалле "смешанного" вольфрамата $Nd_{1,2}Ln_{0,8}WO_6$ [128]. Каркас структуры образован октаэдрами WO_6 и двумя сортами восьмигранников LnO_8 (искаженные кубы). В ней можно выделить флюоритоподобные фрагменты, образованные двумя стенками из чередующихся в плоскости (001) полиэдров WO_6 и Ln_2O_8 в месте наикратчайшего расстояния $W-Ln$. Атомы O2 и O3 расположены внутри этих блоков и имеют типичное флюоритовое окружение катионами по тетраэдру.

Октаэдры WO_6 образуют двухслойную кладку (сетки 4⁴) [161], в "тетраэдрических" полостях которой размещаются катионы $Ln1$, а в "квадратно-пирамидальных" — $Ln2$. Кристаллохимическая формула соединения $Ln^{[8]}Ln^{[8]}[W^{[6]}O_6]$.

Нецентросимметричная форма $V-Ln_2WO_6$ кристаллизуется в ромбической сингонии (пр.гр. $P2_12_12_1$; $Z=4$) [140] (см. табл.2.4). В системе $Pr_2O_3-WO_3$ она обнаружена у высокотемпературной модификации Pr_2WO_6 [23]. Кроме того, она получена при высоких температурах для оксидвольфрамов с $Ln=Ce, Nd, Sm, Dy, Y$ [13]. Мелкие кристаллы этой модификации синтезированы при значительно более низких температурах

(850–950 $^\circ\text{C}$) из шихты состава $n(Ln_2O_3+WO_3) + mKCl$ при массовом соотношении $n:m=2,5+3,5$ для $Ln=Nd, Gd-Er, Y$ [140]. Определено строение представителей с $Ln=Y, Nd, Gd, Er$.

В структуре октаэдрические оксианионы WO_6 образуют двухслойную псевдогексагональную кладку (с сетками 3⁶), параллельными (010).

Атомы РЗЭ двух сортов координированы каждый семью атомами кислорода по тригональной одношапочной призме с небольшими изломами четырехугольных граней. Семивершинники одного типа общими ребрами вяжутся в зигзагообразные цепочки вдоль направления [100], что отражается в габитусе монокристаллов (вытянуты по этому направлению). Плотность упаковки в структуре $V-Ln_2WO_6$ значительно ниже, чем у модификаций с флюоритоподобными структурами (см. рис.2.8). Кристаллохимическая формула этих соединений $Ln_2^{[7]}[W^{[6]}O_6]$.

Кристаллическая структура типа $VI-Ln_2WO_6$ также ромбическая (пр.гр. $P2_12_12_1$; $Z=8$). Имеется сходство в величинах периодов элементарных ячеек VI- и V-типа Ln_2WO_6 (см. табл.2.4): $a_{VI} \sim b_V$; $b_{VI} \sim 2c_V$; $c_{VI} \sim a_V$. Структура определена на одном представителе — Y_2WO_6 [162]. По-видимому, возможно получение аналогичных модификаций и у РЗЭ, близких по размерам к Y^{3+} , на что указывает успешное замещение части атомов Y на Eu , проведенное в работе [141] для изучения спектрально-люминесцентных свойств $VI-Y_2WO_6$. Монокристаллы в этой работе были получены методом оптической зонной плавки шихты стехиометрического состава. Принцип построения модификации VI имеет ряд сходных черт с IV- и V- Ln_2WO_6 . Взаимно изолированные октаэдры WO_6 также образуют двухслойную кладку. В сетках $VI-Y_2WO_6$ наряду с тригонными имеются и "квадратные" ячейки (тип 4²3³, рис.2.9) [161].

При желании в катионном остове структуры можно выделить флюоритоподобные блоки (гранецентрированные кубы, в узлах которых размещены атомы W и Y), что и было сделано авторами работы [162].

В спектрах люминесценции образцов $VI-Y_2WO_6$, активированных ионами Eu^{3+} , наблюдается свечение четырех различных центров Eu^{3+} [141], что согласуется с количеством кристаллографически неэквивалентных сортов полиэдров РЗЭ в структуре, которую можно описать кристаллохимической формулой $Ln^{[7]}Ln^{[6+2]}Ln_2^{[8]}[W^{[6]}O_6]$. По мнению авторов [141], наиболее интенсивной люминесценцией обладают ионы Eu^{3+} , размещенные в кислородных семивершинниках.

Ромбическая форма $VII-Ln_2WO_6$ характеризуется центросимметричной структурой (пр.гр. $Fmca$; $Z=8$). Она выделена в виде монокристаллов у соединения с Er из раствора в расплаве KCl при 850–1000 $^\circ\text{C}$ [142] и Yb_2WO_6 в гидротермальных условиях. Определена кристаллическая структура Er_2WO_6 .

Вольфрамкислородные октаэдры конденсируются по лежащим в плоскости вершинам в бесконечные зигзагообразные цепочки $[WO_4]^\infty_{12}$.

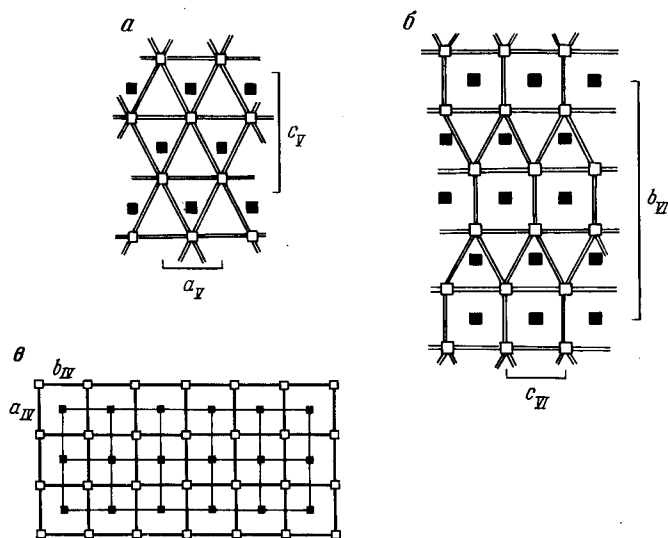


Рис.2.9. Схема укладки октаэдров WO_6 в структурах Ln_2WO_6
 а - тип V; б - тип VI; в - тип IV

$\equiv [WO_6]^\infty$, которые проходят вдоль направления $[001]$. Семивершинники вокруг атомов РЗЭ двух сортов имеют вид деформированных одношапочных тригональных призм.

Один сорт атомов кислорода координирует только катионы Er^{3+} , в результате чего образуются бесконечные колонки из связанных противоположными ребрами Er_4O -тетраэдров состава $\{[Er_4O]^{4+}\}^\infty$. Таким образом, кристаллохимическая формула данного типа оксидвольфрамов РЗЭ имеет вид $(Ln_2^{[7]O})^\infty (W^{[6]O}_6)^\infty$. Катионный остов происходит от структуры флюорита: $a_{VIII}=3a_F$; $b_{VII}=2b_F$; $c_{VIII}=c_F$, где a_{VII} , b_{VII} , c_{VII} - векторы решетки $VII-Er_2WO_6$, а a_F , b_F , c_F - векторы флюорита. Укладка полиэдров для этой структуры наименее плотная среди прочих флюоритоподобных структур оксидвольфрамов.

Тетрагональная структура типа X (пр.гр. $I4_1/acd$, или $I4c2$; $Z=8$) реализуется у оксимолибдатов РЗЭ от La до Sm (кроме Ce) [57]. В работе [131] и последующих рентгенографических исследованиях [163] не удавалось зарегистрировать крайне малоинтенсивные "сверхструктурные" рефлексы по отношению к тетрагональной ячейке с параметрами $a \sim 4$ Å; $c \sim 16$ Å; $Z=2$. Выполненное методом проб и ошибок определение строения La_2MoO_6 в рамках "уменьшенной" ячейки и предположении пр.гр. $I42m$ [164] привело к парадоксальному выводу о шестерной кислородной координации атомов лантана. Результаты вошли во многие справочники (например, [165]) и создали путаницу в интерпретации

физических свойств оксимолибдатов с этой структурой ($Z'=2$). На основании анализа колебательных ИК- и КР-спектров высказывалось предположение о более низкой локальной симметрии тетраэдров MoO_4 [166], чем следует из модели [164]. Более того, удовлетворительная интерпретация данных колебательной спектроскопии оказалась возможной лишь при допущении кратного увеличения объема примитивной ячейки (по [166], не менее чем в два раза). К аналогичному выводу пришли авторы работы [129], обнаружив низкоинтенсивные сверхструктурные рефлексы на порошкограммах растертых монокристаллов модификаций Ln_2MoO_6 такой структуры.

Анализ спектров ЭПР примесных ионов Gd^{3+} в кристаллах оксимолибдата лантана позволил, кроме того, сделать заключение о присутствии в структуре четырех кристаллографически неэквивалентных сортов редкоземельных катионов, располагающихся в позициях с сайт-симметрией c_2 [167]. С учетом наличия у кристаллов Ln_2MoO_6 слабого пьезоэффекта (но отсутствия сигнала ГВГ) авторы последней работы полагали наиболее вероятной пр.гр. $I422$.

Выполненное в работе [168] рентгеноструктурное исследование тетрагональных соединений Ln_2MoO_6 с $Ln=La$ и Nd сняло все имеющиеся противоречия. Истинные элементарные ячейки этих соединений имеют объем в четыре раза больший, чем предполагалось ранее [164] (см. табл.2.5).

Симметрия La_2MoO_6 тетрагональная, пр.гр. $I4c2$ является ацентричной подгруппой центросимметричной пр.гр. $I4_1/acd$. Последняя, видимо, реализуется у тетрагональной формы Nd_2MoO_6 . Следует, по всей вероятности, ожидать возможных взаимных превращений между двумя названными разновидностями структуры X, различающимися незначительными смещениями атомов. Катионы Ln и Mo размещаются по узлам флюоритоподобного остова, чередуясь по способу, характерному для интерметаллида $\beta-Cr_2Al$ [169]. Связь со структурным прообразом - флюоритом - такова: $a_X=a_F$; $b_X=b_F$; $c_X=6c_F$. Атомы РЗЭ расположены в кислородных восьмивершинниках точечной симметрии c_2 с промежуточной между кубом и тетрагональной антипризмой формой.

В структуре присутствуют тетрагональные слои состава $\{([LnO]^{+1})_2\}^\infty$, составленные из тетраэдров $[Ln_4O]$. Атомы Mo расположены в центрах тетраэдров MoO_4 , обеспечивающих связывание слоев в структуру.

По мере уменьшения размеров редкоземельного катиона при возрастании его порядкового номера усиливается напряженность структуры из-за сокращения расстояния $O \dots O$ между соседними тетраэдрами MoO_4 . У Nd_2MoO_6 вершины последних сближены до 2,60 Å. Тем самым устойчивость структурного типа X, описываемого кристаллохимической формулой $\{([Ln^{[8]O})_2]^\infty\}_2 [Mo^{[4]O}_4]^\infty$, определяется упаковочными

факторами. Псевдотетрагональные (ромбические) фазы сходного строения получены для оксисульфатов РЗЗ аналогичного состава [170].

В работе [156] определены параметры кристаллического поля для Eu^{3+} в $\text{La}_2\text{MoO}_6 \cdot \text{Eu}^{3+}$: $B_{20} = -365$; $B_{22} = \pm 140$; $B_{40} = -159$; $B_{42} = \pm 288$; $B_{44} = 720 \text{ см}^{-1}$ и в Pr_2MoO_6 : $B_{20} = -310$; $B_{22} = \pm 203$; $B_{40} = -157$; $B_{42} = \pm 580$; $B_{44} = 887 \text{ см}^{-1}$. Отмечено размещение ионов европия по двум типам несколько различающихся полиэдров одинаковой симметрии, что согласуется с результатами рентгеноструктурного исследования.

Проведен расчет частот и форм нормальных колебаний структуры La_2MoO_6 [166]. Силовая постоянная $K_{\text{Mo-O}}$ найдена равной $7,8 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$, что отвечает обычно наблюдаемому для тетраэдров MoO_4 величинам.

Структурный тип XI- Ln_2MoO_6 получен у оксимолибдатов с $\text{Ln}=\text{La-Nd}$. Аналогичным образом, согласно [144], построены монокристаллы Pr_2MoO_6 , выращенные в условиях гидротермального синтеза из водных растворов K_2MoO_4 при 550°C и 1000 атм. Сходство в размерах ромбических элементарных ячеек этих кристаллов и $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ могут, по мнению авторов работы [144], свидетельствовать в пользу изоструктурности XI- Ln_2MoO_6 ромбической форме оксимолибдата висмута (пр. гр. $R\bar{3}a2$; $a=5,482$; $b=16,199$; $c=5,509 \text{ \AA}$ [171]). Последний построен из псевдотетрагональных слоев $\{(\text{BiO})^{2\infty}\}_2$ [171], топологически идентичных найденным в X- Ln_2MoO_6 . Между ними расположены слои из связанных по общим вершинам октаэдров MoO_6 . Структурная формула соединений этого типа $\{(\text{Ln}^{III}\text{O})_2\}_2^{2\infty}(\text{Mo}^{VI}\text{O}_4)_2^{2\infty}$. Параметры ячейки Pr_2MoO_6 составляют $a=5,55$; $b=5,54$; $c=16,60 \text{ \AA}$ (в другой установке осей).

По реакции $6\text{CeO}_2 + \text{Mo} + 2\text{MoO}_3 \rightarrow 3\text{Ce}_2\text{MoO}_6$ в запаянных платиновых ампулах получен продукт черного цвета [57]. По данным РФА, субъячейка кубическая типа флюорита, имеются слабые сверхструктурные рефлексы. Рентгенограмма Ce_2MoO_6 в этой работе не приводится, что не дает возможности определить параметры сверхструктурной ячейки. Формульный объем этой фазы, относящийся к субъячейке, попадает на линию зависимости V/Z от r^3 для XI- Ln_2MoO_6 . Вместе с тем полупроводниковые свойства Ce_2MoO_6 и цвет образца свидетельствуют о протекании окислительно-восстановительного процесса типа $\text{Ce}^{III} + \text{Mo}^{VI} \rightleftharpoons \text{Ce}^{IV} + \text{Mo}^V$. Не ясно, однако, насколько это равновесие смещено вправо.

Возможно, при высоких температурах у соединений конца ряда РЗЗ существуют модификации со структурой Na_2SiF_6 , как это отмечено у оксителлуридов РЗЗ (VI) Ln_2TeO_6 [66] либо трирутила, подобно M_2WO_6 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Cr}$) [172]. В этих структурах катионы имеют октаэдрическую кислородную координацию.

Схема морфотропных и полиморфных переходов Ln_2WO_6 по ряду РЗЗ приведена на рис.2.10. Из-за отсутствия данных по температурам по-

лиморфных переходов большинства соединений на оси ординат отмечена качественная оценка, какая фаза является более высокотемпературной, а какая – менее [128].

Выделим основные закономерности изменения типа строения наиболее устойчивых модификаций соединений.

1. Изменение кислородной координации РЗ-катиона незначительно. В случае наиболее "крупного" La КЧ 8, тогда как у Lu^{3+} оно уменьшается лишь на единицу (КЧ 7). В "промежуточных" членах ряда реализуются оба типа координации.

2. Анионообразующий элемент $\text{Z}=\text{Mo}, \text{W}$ в структурах Ln_2ZO_6 по ряду La-Lu проявляет стремление к повышению своей кислородной координации от 4 (тип X) через 5 (тип II) к 6 (типы III, V-VII). При этом в оксимолибдатах отмечается тяготение Mo к более низкой координации, чем W в оксивольфраматах.

3. По ряду La-Lu и Mo-W понижается степень взаимного связывания катионных тетраэдров $\{(\text{LnO})\}^{2\infty}$ (тип X) \rightarrow одвоенная лента $\{(\text{Ln}_2\text{O}_2)\}^\infty$ (тип II) \rightarrow колонка $\{(\text{Ln}_2\text{O})\}^\infty$ (тип VII) \rightarrow не участвующий в образовании Ln -кислородного радикала катион Ln^{3+} (типы III, V, VI).

4. Флюоритоподобные катионные остовы (рис.2.11) реализуются в большинстве структур низкотемпературных модификаций, тогда как в известных высокотемпературных формах (типы V и VI) строение обусловлено укладкой крупных изолированных октаэдрических анионов $\{\text{WO}_6\}$ (см.рис.2.9).

Дополнительные возможности для смены типа структуры представляет дифференциация катионов Ln на два сорта, что можно наблюдать на примере двойных систем $\text{Ln}_2\text{ZO}_6\text{-Ln}'_2\text{ZO}_6$ либо $\text{Ln}_2\text{ZO}_6\text{-M}'_2\text{ZO}_6$, где M'^{3+} – не редкоземельный трехвалентный катион [128,133].

В системе II- Y_2WO_6 -II- Er_2WO_6 (изотермический разрез при 1200°C) широкая область твердых растворов типа II- $\text{Er}_{(1-x)}\text{Y}_{2x}\text{WO}_6$ простирается от $x=0$ вплоть до $x=0,8$ [128]. Изменение формульных объемов таких твердых растворов в зависимости от состава обнаруживает явно выраженное отклонение от закона Вегарда.

В псевдобинарных при температурах ниже 1400°C системах наряду с широкими областями гомогенности на основе граничных фаз при значительных различиях в размерах Ln - и Ln' -катионов образуются промежуточные фазы типа V. Состав таких фаз – $\text{Ln}_{2(1-x)}\text{Ln}'_{2x}\text{WO}_6$ с $\text{Ln}=\text{Nd}$, $\text{Ln}'=\text{Y}$ ($0,30 < x < 0,65$), Er ($0,37 < x < 0,65$), Tm ($0,37 < x < 0,65$), Lu ($0,65 < x < 0,75$) [128].

В системе II- Nd_2WO_6 -III- Lu_2WO_6 при $1200\text{-}1450^\circ\text{C}$ наряду с промежуточной ромбической фазой V- $\text{Nd}_{2(1-x)}\text{Lu}_{2x}\text{WO}_6$ в области составов $0,22 < x < 0,55$ существуют твердые растворы, построенные на основе структуры тетрагональных IV- Ln_2WO_6 . При повышении температуры границы тетрагонального твердого раствора расширяются, доходя до

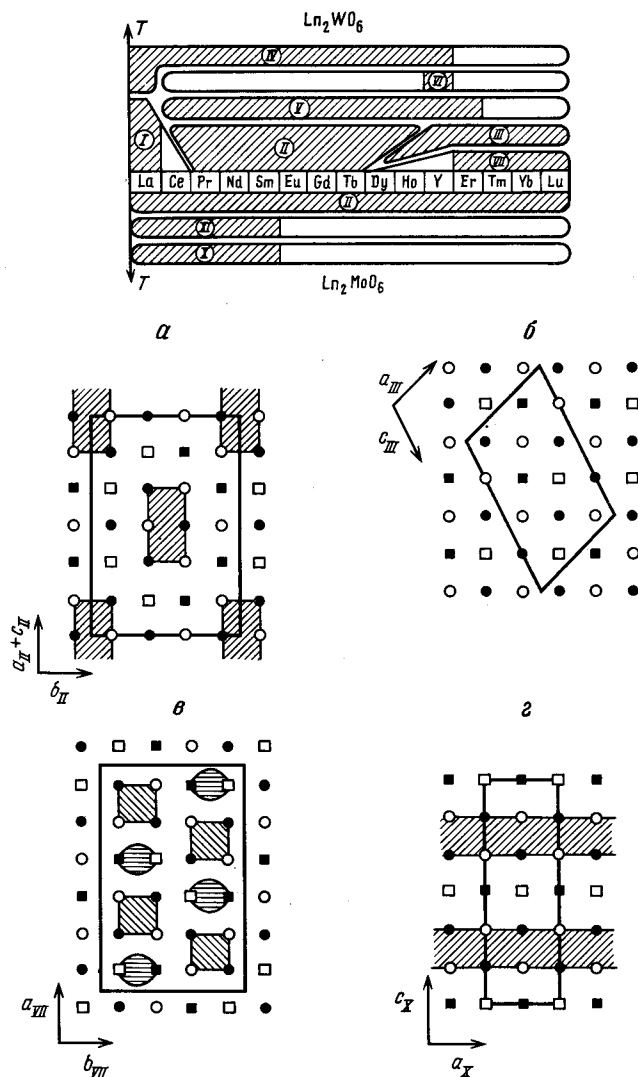


Рис.2.10. Схема полиморфизма Ln_2WO_6

Рис.2.11. Распределение Ln и W в структурах Ln_2WO_6 с флюоритоподобными остовами

а - тип II; б - тип III; в - тип VII; г - тип X. Кругами обозначены атомы Ln; квадратами - Э; темные и светлые значки соответствуют атомам, расположенным на разных уровнях; штриховкой выделены бесконечные фрагменты из $[\text{Ln}_4\text{O}]$ или $[\text{WO}_6]$

$0,20 < x < 0,68$ при 1450°C . При закалке образцов с температур порядка $1400-1450^\circ\text{C}$ в системах с $\text{Ln}' = \text{Er}-\text{Yb}$ также получены фазы с тетрагональной структурой IV (Nd) [133].

Результаты определения структуры $\text{IV}-\text{Nd}_{1,2}\text{Ln}_{0,8}\text{WO}_6$ объяснили стабилизацию структур IV и V при относительно низких температурах у твердых растворов $\text{Ln}_{2(1-x)}\text{Ln}'_{2x}\text{WO}_6$. В них атомы РЗЭ располагаются по двум типам полостей в кладках WO_6 -октаэдров: $\text{Ln}1$ - в тетраэдре, а $\text{Ln}2$ (более крупный катион) - в квадратной пирамиде. В случае двух сортов редкоземельных катионов Ln и Ln' при нацело занятой более крупными атомами Ln позиции $\text{Ln}2$ и статистическом размещении Ln и Ln' по позиции $\text{Ln}1$ реализуется структура IV. Если же катионы малого размера Ln' нацело заселяют $\text{Ln}1$, а в положении $\text{Ln}2$ статистически размещаются Ln и Ln' , то создаются благоприятные условия для реализации структуры V. Существенным фактом в стабилизации нецентросимметричных структур IV и V является различие в размерах Ln и Ln' : чем оно больше, тем легче образование этих соединений [32а].

При дальнейшем уменьшении размеров "второго" катиона, а именно при замещении Ln на $\text{M}^{(\text{III})} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{V}$ - катион переходного элемента с типичной октаэдрической кислородной координацией - происходит образование нового типа структуры. Авторы работы [143] синтезировали большое количество соединений состава LnMWO_6 , строение которых (тип IX) является производным от структуры эпинита - ромбической модификации CaTa_2O_6 (структура ромбическая; пр.гр. $\text{Pn}2_1\text{a}$; $Z = 4$) [173]. Параметры элементарных ячеек $\text{LnM}^{(\text{III})}\text{WO}_6$ приведены в табл. 2.9 [143]. Нецентросимметричность структуры проявляется наличием у этих соединений ($\text{Ln} = \text{Sm}$, $\text{M} = \text{V}$) пьезоэлектрических свойств. Авторы работы [143] показали, что в хорошем согласии с экспериментальными величинами $F_{\text{изм}}(hkl)$ находятся вычисленные $F_{\text{выч}}(hkl)$ по модели упорядоченного распределения атомов M и W по Ta-позициям исходной структуры (в кислородных октаэдрах). Катионы Ln размещаются по Ca-позициям эпинита в полостях сложной формы и имеют неравномерную восьмерную кислородную координацию. Таким образом, кристаллохимическая формула двойных оксифторидов РЗЭ с катионами $\text{M}^{(\text{III})}$ записывается в виде $\text{Ln}^{[\text{81}]}(\text{M}^{[\text{61}]}(\text{W}^{[\text{61}]} \text{O}_6))_3\text{O}_6$.

В работах Ватанабе с сотр. [145, 174, 175] описаны моноклинные фазы состава $\text{Bi}_{2(1-x)}\text{Ln}_{2x}\text{WO}_6$, кристаллизующиеся в структуре типа высокотемпературной модификации Bi_2WO_6 (пр.гр. $\text{P2}_1/\text{c}$; $Z = 8$) [176]. Они получены для всего ряда РЗЭ. Параметры моноклинных элементарных ячеек (пр.гр. $\text{P2}_1/\text{c}$; $Z = 8$) изменяются от $a = 8,313$; $b = 7,716$; $c = 16,482 \text{ \AA}$; $\beta = 102,23^\circ$ у BiLaWO_6 до $a = 8,075$; $b = 7,442$; $c = 15,924 \text{ \AA}$; $\beta = 102,63^\circ$ у BiLuWO_6 [171]. По мере увеличения порядкового номера РЗЭ (т.е. уменьшения размера его иона) наблюдается расширение области однородности фазы, особенно проявляющееся в начале ряда.

Т а б л и ц а 2.9

Параметры элементарных ячеек (\AA) $\text{LnM}^{(\text{III})}\text{WO}_6$

Соединение	a	b	c
PrVWO ₆	10,994	7,456	5,347
NdVWO ₆	10,990	7,445	5,327
SmVWO ₆	10,990	7,404	5,276
EuVWO ₆	11,010	7,390	5,255
GdVWO ₆	10,990	7,374	5,233
TbVWO ₆	10,992	7,356	5,210
DyVWO ₆	11,000	7,345	5,194
HoVWO ₆	10,990	7,326	5,169
YVWO ₆	10,995	7,330	5,169
ErVWO ₆	10,995	7,324	5,143
TmVWO ₆	10,985	7,293	5,131
YbVWO ₆	10,988	7,287	5,120
LuVWO ₆	10,985	7,276	5,105
SmCrWO ₆	10,877	7,386	5,275
EuCrWO ₆	10,878	7,372	5,251
GdCrWO ₆	10,877	7,359	5,232
TbCrWO ₆	10,872	7,338	5,205
DyCrWO ₆	10,870	7,325	5,187
HoCrWO ₆	10,872	7,309	5,168
YbCrWO ₆	10,872	7,309	5,168
ErCrWO ₆	10,870	7,294	5,149
SmFeWO ₆	10,976	7,422	5,275
EuFeWO ₆	10,988	7,418	5,252
GdFeWO ₆	10,975	7,402	5,234
TbFeWO ₆	10,971	7,369	5,206
DyFeWO ₆	10,981	7,356	5,190
HoFeWO ₆	10,970	7,343	5,167
YFeWO ₆	10,964	7,326	5,166
ErFeWO ₆	10,977	7,324	5,152
TmFeWO ₆	10,971	7,310	5,134

Была сделана попытка определения структуры BiLaWO_6 методом электронной микроскопии высокого разрешения [145].

Наибольшая ширина области гомогенности на основе низкотемпературной модификации вольфрамата висмута достигается у La ($x=0,2$ в $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{WO}_6$ и $x<0,1$ у других Ln [174]).

В работе [177] приведены данные о взаимодействии в системах $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{--Ln}_2\text{MoO}_6$ (Ln=Gd-Lu, Y). В случае РЗЭ конца ряда отмечено образование моноклинных фаз со структурой типа XII. Состав этих фаз

$\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{MoO}_6$ практически постоянен по ряду РЗЭ: $1,15 \leq x \leq 1,4$. В случае Tb и Gd авторы [177] обнаружили сильное уширение рефлексов зоны Okl с большими индексами (камера-монокроматор), на основании чего ими сделан вывод о понижении симметрии.

В области более богатой молибдатом висмута были обнаружены фазы со структурой $\text{II--Ln}_2\text{SO}_6$, области гомогенности которых расширяются по мере увеличения порядкового номера РЗЭ [177]. В случае Dy $0,5 \leq x \leq 0,7$, а для Yb величина $0,4 \leq x \leq 0,7$.

Интересно при этом отметить, что оксимолибдаты РЗЭ (граничные составы указанных систем) также обладают структурой $\text{II--Ln}_2\text{SO}_6$, однако вместо непрерывных рядов твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{MoO}_6$ с $0,4 \leq x \leq 2,0$ на основе структуры II при 900–950°C наблюдается разрыв гомогенности и "вклинивание" фазы со структурой XII, отделенной от указанных фаз широкими двухфазными областями. В системе $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{--Nd}_2\text{MoO}_6$ фаза II реализуется при составе BiNdMoO_6 и не обладает заметными областями гомогенности, но отмечено образование широких областей гомогенности на основе граничных составов [163]. Ширина области гомогенности фазы X- Nd_2MoO_6 составляет 18 мол.% (при 900°C и 25 мол.%) при 950°C.

2.4. Флюоритоподобные соединения в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$

Наибольшее количество разногласий при интерпретации фазовых соотношений в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ приходится на области высокого содержания редкоземельного компонента (100–60 мол.%) [178–182]. В них образуется несколько типов соединений, общим для которых является структурный прообраз флюорита CaF_2 (табл.2.10, 2.11).

В структуре флюорита, характеризующейся кубической гранецентрированной элементарной ячейкой с периодом $a=5,463 \text{ \AA}$, атомы кальция размещены в центрах кубов из атомов фтора, а последние – в центрах тетраэдров из атомов кальция, что отвечает случаю трехслойной плотнейшей упаковки сферических частиц (Ca). Многочисленные данные по структурам неорганических объектов, рассмотренные в "катионном" аспекте [182], показывают, что вид упаковки, при котором каждый катион оказывается в поле действия максимально возможного количества (12) других атомов металла, является широко распространенным и, в частности, среди оксидных фаз РЗЭ [94]. Сложные оксиды РЗЭ и молибдена (или вольфрама) также обладают этой особенностью.

Если редкоземельным катионам (особенно начала ряда) в оксидных соединениях свойственна восьмерная кислородная координация, то молибден и вольфрам в степени окисления +6 характеризуются более низкими координационными числами (6–4), а это значит, что при "флюоритовом" законе размещения катионов в кристаллической струк-

Таблица 2.10

Соединения флюоритоподобного строения $n\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot m\text{MoO}_3$

Соединение	Сингония	Пр.гр.	Параметры ячейки				Литература
			$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\beta, \text{град}$	
1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{La}_6\text{MoO}_{12}$	Кубическая	11,324 5,324					[46] [181, card 24-1087]
	Тригональная	10,537		9,878			[48]
$\text{Pr}_6\text{MoO}_{12}$	Кубическая	11,044 5,529					[46] [181, card 24-1116]
$\text{Nd}_6\text{MoO}_{12}$	>>	11,04 5,520					[46] [181, card 24-1111]
	Тригональная	10,246		9,672			[60]
$\text{Sm}_6\text{MoO}_{12}$	Кубическая	10,86 5,445					[46] [181, card 24-1121]
$\text{Eu}_6\text{MoO}_{12}$	>>	10,77 5,412					[46] [181, card 24-1081]
$\text{Gd}_6\text{MoO}_{12}$	>>	10,72 5,393					[46] [181, card 24-1085]
$\text{Tb}_6\text{MoO}_{12}$	>>	10,66 5,339					[46] [181, card 24-1127]
$\text{Dy}_6\text{MoO}_{12}$	>>	10,592 5,325					[46] [181, card 24-331]

Таблица 2.10 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{Ho}_6\text{MoO}_{12}$	Кубическая		10,56 5,302				[46] [181, card 24-1086]
	Тригональная	$R\bar{3}$	9,720		9,290		[181, card 24-476]
$\text{Y}_6\text{MoO}_{12}$	Кубическая		10,594				[46]
	Тригональная	$R\bar{3}$	9,975		9,317		[181, card 24-1129]
	>>	>>	9,790		9,353		[46]
$\text{Er}_6\text{MoO}_{12}$	Кубическая		10,55				[46]
	Тригональная	$R\bar{3}$	9,709		9,261		[46]
	>>	>>	9,715		2,278		[181, card 24-1078]
	>>	>>	9,671		9,229		[46]
$\text{Yb}_6\text{MoO}_{12}$	>>	>>	9,633		9,192		[46]
$\text{Lu}_6\text{MoO}_{12}$	>>	>>	9,609		9,147		[46]
La_4MoO_9	Моноклинная		23,08	8,164	11,04	90,73	[49]
	Тригональная	$R\bar{3}$	8,197		19,01		[50]
Nd_4MoO_9	Тригональная	$R\bar{3}$	8,004		18,49		[50]
$9\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{MoO}_3$	>>	>>	10,27		9,693		[50]
$9\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{MoO}_3$	>>	>>	10,09		9,59		[50]
$9\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{MoO}_3$	>>	>>	9,969		9,530		[50]
$9\text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{MoO}_3$	>>	>>	9,881		9,484		[50]
$9\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{MoO}_3$	>>	>>	9,865		9,420		[50]
$9\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{MoO}_3$	>>	>>	9,844		9,380		[50]
$9\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{MoO}_3$	>>	>>	9,780		9,435		[50]
$9\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{MoO}_3$	>>	>>	9,734		9,270		[50]
$9\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{MoO}_3$	>>	>>	9,832		9,367		[50]
$\text{Nd}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{21}$	Псевдотетрагональная		5,523		5,512		[60]
$\text{La}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{21}$	Кубическая	$Fd\bar{3}m$	11,31				[48]

Примечание. Состав, сингония и параметры ячеек большинства фаз (кроме $\text{Ln}_6\text{MoO}_{12}$, пр.гр. $R\bar{3}$) нуждаются в уточнении.

Таблица 2.11

Соединения флюоритоподобного строения $n\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot m\text{WO}_3$

Соединение	Сингония	Пр.гр.	Параметры ячейки, Å			Литература
			a	b	c	
1	2	3	4	5	6	7
$\text{La}_6\text{WO}_{12}$	Кубическая		11,177	*1		[16]
	>>		11,182			[18]
$\text{Ce}_6\text{WO}_{12}$	>>		11,040			[20]
$\text{Pr}_6\text{WO}_{12}$	>>		11,00	*2		[18]
$\text{Nd}_6\text{WO}_{12}$	>>		10,94			[18]
$\text{Sm}_6\text{WO}_{12}$	>>		10,80			[17,18]
$\text{Eu}_6\text{WO}_{12}$	>>		10,79			[18]
$\text{Gd}_6\text{WO}_{12}$	>>		10,74			[18]
	>>		5,357			[178]
$\text{Tb}_6\text{WO}_{12}$	>>		10,69			[18]
	Тригональная	R3	9,842		9,406	[25]
$\text{Dy}_6\text{WO}_{12}$	Кубическая		10,64			[18]
	Тригональная	R3	9,791		9,374	[26]
$\text{Ho}_6\text{WO}_{12}$	Кубическая		10,58			[18]
	Тригональная	R3	9,757		9,318	[26]
Y_6WO_{12}	Кубическая		10,58			[18]
	>>		5,287			[39]
	Тригональная	R3	9,762		9,314	[26]
$\text{Er}_6\text{WO}_{12}$	Кубическая		10,54			[18]
	Тригональная	R3	9,723		9,270	[26]
$\text{Tm}_6\text{WO}_{12}$	Кубическая		10,50			[18]
	Тригональная	R3	9,679		9,226	[26]
$\text{Yb}_6\text{WO}_{12}$	Кубическая		10,46			[18]
	Тригональная	R3	9,655		9,196	[26]

Таблица 2.11 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
$\text{Lu}_6\text{WO}_{12}$	Кубическая		10,42			[18]
	Тригональная	R3	9,617		9,151	[26]
$\text{So}_6\text{WO}_{12}$	>>	>>	9,244		8,745	[42]
$\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$	Кубическая		11,167			[16]
$\text{Nd}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$	Ромбическая	Pbcm	16,396	10,890	10,391	[26]
$\text{Sm}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$	>>		16,237	10,765	10,825	[26]
$\text{Eu}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$	>>		16,158	10,715	10,772	[26]
$\text{Gd}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$	>>		16,100	10,689	10,733	[26]
$\text{Tb}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$	>>		15,981	10,62	10,654	[26]
$\text{Dy}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$	>>		15,941	10,58	10,627	[26]
$\text{Ho}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$	>>		15,864	10,53	10,576	[26]
$\text{Y}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$	>>		15,876	10,52	10,578	[179]
$\text{Er}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$	>>		15,822	10,48	10,541	[179]
$7\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{WO}_3$	*4,*5		3,800		9,762	[25]
$7\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{WO}_3$			3,766		9,622	[25]
$7\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{WO}_3$			3,743		9,598	[25]
$7\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{WO}_3$			3,740		9,600	[25]
$7\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{WO}_3$			3,699		9,465	[25]
$7\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{WO}_3$			3,684		9,402	[25]
			9,748		18,804	[36]
$7\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{WO}_3$	Тригональная		3,684		9,401	[25]
			7,34		9,36	[37]
$7\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{WO}_3$	*4	>>	3,679		9,347	[25]
		>>	7,375		9,308	[32]
$11\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{WO}_3$	>>		19,47		9,382	[180]
$7\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{WO}_3$	>>		3,662		9,318	[25]
$7\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{WO}_3$	>>		3,649		9,263	[25]
$7\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{WO}_3$	>>		3,641		9,238	[25]

*1 Високотемпературная рентгенография. *2 Закалка расплава.

*3 С учетом данных работы [179]. *4 Субъчейка. *5 Симметрия ниже тригональной.

туре двойных оксидных фаз, содержащих РЗЭ и Мо (W), для обеспечения свойственной этим металлам координации необходимы изменения в анионной подрешетке по сравнению с праструктурой флюорита следующими способами: а) смещение анионов из позиций в центрах катионных тетраэдров к треугольным граням последних; б) образование анионных вакансий и смещение в их направлении атомов анионной подрешетки структуры; в) локальные смещения атомов в неупорядоченных фазах.

Можно представить несколько случаев, определяющих соответствие между химическим составом фазы и ее кристаллохимической природой.

1. Атомы каждого сорта нацело заселяют те или иные правильные системы точек в структуре соединений. При полном упорядочении, за исключением особых случаев "фаз вычитания" или "внедрения", образуются соединения четко выраженной стехиометрии с очень узкими областями гомогенности.

2. Случай анионного разупорядочения, когда определенное кратностью правильной системы точек пространственной группы кристалла количество посадочных мест для анионов в структуре превышает фактическое содержание анионов, "заложенное" в химической формуле соединения. Из-за отсутствия части крупных атомов, каковыми являются анионы, в структуре возможна миграция оставшихся анионов вследствие теплового движения между кристаллографическими позициями,

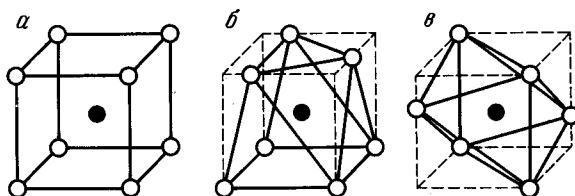


Рис.2.12. Реализация различных полиэдров во флюоритоподобных структурах

а - куб; б - семивершинник; в - октаэдр

принадлежащими одной правильной системе точек. Такой механизм наиболее вероятен при высоких температурах. При "статистическом" размещении анионов совместно с вакансиями по одним и тем же правильным системам точек (позициям) вполне реальны ситуации, когда катионы разных сортов будут иметь свойственную им кислородную координацию. Напомним, что из куба путем "изъятия" его вершин легко получить полиэдры с более низкими координационными числами, часто наблюдаемыми у Ln, и обычными у Мо и W (рис.2.12).

3. Наконец, при очень высоких температурах (выше 1400°C) из-за сильного теплового движения атомов сказывается нивелирование крис-

таллохимической индивидуальности катионов, в результате чего происходит их "перемешивание" по узлам исходной структуры-прообраза. Нечто подобное можно себе представить при образовании флюоритоподобных фаз, образующихся на начальных стадиях твердофазных реакций оксидов легких РЗЭ (тригональная структура; А-тип [183]) с оксидами переходных элементов [184]. Энергия активации при образовании таких лабильных фаз, по-видимому, более низка по сравнению с "равновесными" продуктами, и поэтому их образование является неотъемлемой частью процесса твердофазного синтеза, в частности в системах Ln_2O_3 с диоксидами циркония и гафния [184].

Анализ публикаций результатов исследований систем $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-}\text{ЭO}_3$ ($\text{Э} = \text{Mo, W}$) показывает, что промежуточные "кубические" фазы со структурой флюорита образуются и в этих системах [25,60]. Например, авторами работы [33] путем отжига при 1400°C в течение 24 ч смеси состава $3\text{Eu}_2\text{O}_3\text{+W}_2\text{O}_3$ получена "кубическая" фаза с параметром $a=5,366\text{\AA}$, но при дальнейшем отжиге при этой же температуре происходил ее распад и образование других фаз со структурой упорядоченного флюорита.

Наиболее убедительными аргументами в пользу приписания того или иного состава "флюоритоподобным" фазам в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-}\text{ЭO}_3$ являются все же результаты рентгеноструктурных исследований.

Соединения с упорядоченными структурами

Ромбодрические $\text{Ln}_6\text{ЭO}_{12}$ (3:1) характеризуются упорядочением катионов Ln и Э по позициям катионного остова флюорита. Анионный мотив несколько деформируется, обеспечивая октаэдрическую кислородную координацию атомам вольфрама и семерную - атомам РЗЭ [185].

Элементарная ячейка (пр.гр. $R\bar{3}$) связана с прототипом векторными соотношениями: $a_R = \frac{1}{2}a_F - \frac{3}{2}b_F + c_F$; $b_R = a_F + \frac{1}{2}b_F - \frac{3}{2}c_F$; $c_R = a_F + b_F + c_F$, где a_F и a_F - базисные векторы решеток ромбодрических фаз в гексагональной установке и флюорита соответственно. В ячейке содержатся три формульные единицы $\text{Ln}_6\text{ЭO}_{12}$.

Анионные вакансии упорядоченно группируются на осях третьего порядка ($0\ 0\ \frac{1}{4}$) над ЭO_6 , что одновременно уменьшает КЧ атомов Ln до 7. Это согласуется с фактом существования такой структуры у соединений РЗЭ, для которых свойственна невысокая кислородная координация [186]. В работе [187] получены результаты рентгеноструктурного исследования $\text{Y}_6\text{W}_{12}\text{O}_{12}$ по порошковым данным.

Сильное искажение семивершинника, который можно описывать и как (6+1)-вершинник, отчетливо проявляется в спектре люминесценции Eu^{3+} при замещении последним части атомов иттрия в структуре [187]. Кристаллохимическую формулу ромбодрических фаз состава $\text{Ln}_6\text{ЭO}_{12}$ можно записать в виде $\{[\text{Ln}^{71}\text{O}]_6\}^{3\infty}[\text{Э}^{61}\text{O}_6]^\infty$, где

[Ln^[7]O]₆-радикал построен по типу трехмерного каркаса с крупными полостями, в которые внедрены октаэдрические анионы ЭО₆.

Колебательные спектры ромбоэдрических Ln₆ЭО₁₂ можно оценивать как типичные для случая октаэдрической кислородной координации атомов молибдена и вольфрама в соединениях РЗЭ [188]. Выполненный в работе [189] расчет частот и формы нормальных колебаний в полимерном приближении группы соединений с этой структурой приводит к следующим выводам.

1. Валентные колебания W(Mo)O₆ являются характеристическими по форме и группируются в области 900–600 см⁻¹.

2. Колебания в области 600–400 см⁻¹ являются нехарактеристическими по форме и могут интерпретироваться как смешанные валентно-деформационные колебания полиэдров РЗЭ и октаэдров ЭО₆.

3. Частоты ниже 400 см⁻¹ относятся к деформационным колебаниям металл-кислородных полиэдров.

Сопоставление величин силовых постоянных связей Э–О дает основание считать, что в октаэдрах ЭО₆ силовые постоянные связей W–О несколько превышают аналогичные характеристики для Mo–О. Для Ln₆ЭО₁₂ K_{MoO} = 6,7·10⁶ см⁻², а K_{WO} = 7,2·10⁶ см⁻².

Данные колебательной спектроскопии также указывают на вероятное понижение симметрии у соединений РЗЭ с большими величинами ионных радиусов. Теоретико-групповой анализ в приближении фактор-группы кристаллов R₃(C_{3i})

$$\Gamma_{\text{окт.кол}} = 9A_g + 9E_g + 9A_u + 9E_u$$

предполагает появление 18 частот, активных в ИК-, и 18 частот, активных в КР-спектрах. На практике в спектрах ИК-поглощения регистрируются от 18 до 25 полос, а в КР-спектрах – от 14 до 21 линии. Отмечено и совпадение ряда частот в ИК- и КР-спектрах, что также может указывать на более низкую, чем R₃, симметрию кристаллов.

Фазовый переход у Er₆WO₁₂ при 930(5) К найден авторами работы [190] при исследовании теплоемкости этого соединения в области температур до 1500 К. На рис.2.13 изображена зависимость C_p(T) для этого оксивольфрамата. Тепловой условный эффект фазового перехода

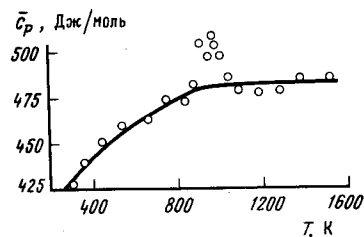


Рис.2.13.
Температурная
зависимость
теплоемкости
для Er₆WO₁₂

Т а б л и ц а 2.12.

Коэффициенты уравнений Майера-Келли (Дж/моль)
для описания термодинамических функций
соединений флюоритоподобного строения

Соединение	a	b·10 ⁻³	c·10 ⁵	-d	ΔT, К	Литература
Sm ₆ WO ₁₂ *	468,8	56,5	90,71	175222	298–1517	[195]
Eu ₆ WO ₁₂	529,9	32,7	108,3	196390	298–1518	[196]
Dy ₆ WO ₁₂	535,9	4,60	96,2	192450	298–1500	[193]
Ho ₆ WO ₁₂	486,6	18,2	59,1	166523	298–1493	[121]
	379,4	68,5	3,72			[194]
β-Er ₆ WO ₁₂	447,4	41,1	44,5	151975	298–930	[190]
α-Er ₆ WO ₁₂	473,9	6,44		141859	930–1506	[190]
Tm ₆ WO ₁₂	502,3	1,42	85,1	178414	298–1500	[191]
Yb ₆ WO ₁₂	490,6	11,7	60,0	167427	298–1497	[191]
Lu ₆ WO ₁₂	491,4	8,95	112,8	185129	298–1493	[190]
	348,0	90,0	7,19	-		[194]
Y ₆ WO ₁₂	436,0	39,2	83,9	161050	298–1500	[192]
La ₁₀ W ₂ O ₂₁	813,9	42,5	171,4	300174	298–1403	[146]
Dy ₁₀ W ₂ O ₂₁	894,0	9,8	128,2	310420	298–1500	[193]
Ho ₁₀ W ₂ O ₂₁ *	919,8	12,6	232,6	353381	298–1501	[121]
Y ₁₀ W ₂ O ₂₁	883,5	-4,18	275,2	355673	298–1513	[192]
Sm ₁₄ W ₄ O ₃₃	1273,7	145,9	334,4	504887	298–1518	[148]
Dy ₁₄ W ₄ O ₃₃	1341,7	28,4	196,9	468590	298–1500	[192]
Ho ₁₄ W ₄ O ₃₃	1396,5	3,93	245,4	449005	298–1504	[121]
Y ₁₄ W ₄ O ₃₃	1234,2	54,7	291,2	470512	298–1513	[192]

Примечание. $H_T - H_{298} = aT + bT^2 + cT^{-1} + d$, Дж/моль;

$$C_p = a + 2bT - cT^{-2}, \text{ Дж/(моль·К)};$$

$$C_p = (a + 298b) + bT - (c/298)T^{-1}, \text{ Дж/(моль·К)}.$$

* Фазовый состав исследованных образцов не ясен.

очень мал, т.е. данный переход, по-видимому, можно связать с незначительными смещениями атомов и отнести его к дисторсионному типу. Можно ожидать обнаружения подобных переходов у соединений РЗЭ, соседних с Er. Однако это не замечено при исследовании термодинамических свойств группы Ln₆WO₁₂ [190–196], кроме Lu [194]. Основные результаты этих работ сведены в табл.2.12.

Соединения $\text{Ln}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ (5:2) получены для группы РЗЗ середины ряда: $\text{Ln}=\text{Nd}-\text{Er}, \text{Y}$. Их структуры ромбические; пр. гр. $R\bar{6}cn$; $Z=4$ (см. табл. 2.10), связь векторов ячеек с флюоритом задается соотношениями: $a_{5:2}=3a_F$, $b_{5:2}=2b_F$, $c_{5:2}=2c_F$ [179].

Относительная разность между величинами $a_{5:2}/3$ и $c_{5:2}/2$ настолько мала, что даже на рентгенограммах, полученных в камерах-монокроматорах, рефлексы оказываются лишь уширенными. По этой причине в ряде ранних исследований [25, 26] при индифференцировании порошков методом гомологии выбиралась тетрагональная субъячейка, а в работе [26] определена ячейка правильного объема, но с иной кратностью увеличения периодов субъячейки.

Для соединений с Y и Er строение определено комбинированием различных методов [179]. Симметрию и периоды решеток определяли по электронограммам монокристаллов. Уточнение периодов ячеек и индифференцирование рефлексов выполнено по рентгенограммам порошка, полученным в камере-монокроматоре, а интенсивности авторы этой работы измеряли на порошковом дифрактометре. Точность локализации атомов в этих структурах невысока.

Вольфрам-кислородный радикал представлен в структуре с парой связанных через общую вершину октаэдров и имеет стехиометрию $[\text{W}_2^{(6)}\text{O}_{11}]$. Остальные атомы кислорода (их 10 на формульную единицу) координированы только редкоземельными катионами, причем большинство — по тетраэдру Ln_4O . Суммарный состав редкоземельно-кислородного радикала каркасного трехмерного строения $\{[\text{LnO}]\}^{30}$. Полиэдры РЗЗ — семи- и восьмивершинники. Кристаллохимическую формулу соединения можно представить как $\{(\text{Ln}_4^{(7)}\text{Ln}_8^{(8)}\text{O}_5)_2\}[\text{W}_2^{(6)}\text{O}_{11}]_3$, где \square — анионная вакансия.

Температура образования $\text{Ln}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ закономерно повышается от Nd (900°C) до Er (1350°C) по данным [32], причем, будучи синтезированным, соединение не разлагается при низкотемпературном отжиге. В работе [26], напротив, предполагается быстрый распад 5:2 при охлаждении, особенно с Er и Y.

Общей особенностью строения описанных выше ромбоэдрических Ln_6O_{12} и псевдотетрагональных $\text{Ln}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ является строгое упорядочение как катионной (атомы Э и Ln), так и анионной (атомы O и вакансии) подрешетки флюоритоподобной структуры.

Это отражается на значении отношения объемов реальных ячеек соединений к объемам флюоритовых субъячеек. Например, в ромбоэдрических Ln_6O_{12} (M_7O_{12}), принадлежащих семейству $\text{M}_n\text{O}_{2n-2}$, по сравнению с флюоритом имеется дефицит в 1/7 от общего числа предполагаемых по формуле MX_2 анионов. Кроме того, 1/7 от общего числа катионов представляет собой атомы вольфрама, резко отличающиеся по сво-

ей кристаллохимической природе от редкоземельных катионов. Объемы истинной ячейки и субъячейки относятся между собой как 21:4, а если рассматривать объемы "примитивных" ячеек, то как 7:1.

В случае соединений $\text{Ln}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ ($3\text{M}_4\text{O}_7$), принадлежащих семейству $\text{M}_n\text{O}_{2n-1}$, по химической природе выделяется 1/6 часть от общего числа катионов (атомы вольфрама) и, кроме того, имеется дефицит в 1/8 от общего числа анионов в исходном флюорите. Объем реальной ромбоэдрической ячейки в 12 раз превышает объем субъячейки, а при сопоставлении "примитивных" ячеек эта величина составляет 48, т.е. равна числу, нацело делящемуся на 6 и на 8. Структура $\text{C}-\text{Ln}_2\text{O}_3$ относится к семейству $\text{M}_n\text{O}_{2n-1}$ и отличается упорядочением вакансий по 1/4 числа "посадочных" мест. Кубическая ячейка (пр. гр. $\text{Ic}3$) имеет параметр a , удвоенный по отношению к структурному прообразу — флюориту, т.е. соотношение объемов в данном случае равно 8 (или 16 при переходе к примитивным ячейкам) [183].

Наличие анионных вакансий способствует понижению кислородной координации у катионов, что немаловажно для достижения "обычного" (для W или Mo октаэдрического) окружения, либо свойственной редкоземельным катионам конца ряда семерной координации.

Отмеченные выше особенности упорядочения во флюоритоподобных фазах проявляются при относительно невысоких температурах (около 1000–1500°C). При более высоких температурах наблюдается вызванное возрастающим тепловым движением нивелирование химической индивидуальности катионов и равномерное рассредоточение вакансий по анионным позициям структуры. В результате может образоваться полностью (либо частично) разупорядоченная фаза, характеризующаяся "флюоритовыми" симметрией и параметрами элементарной ячейки.

Это относится к высокотемпературным соединениям состава $3\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{W}_2\text{O}_3$, имеющим вблизи точек плавления структуру разупорядоченного флюорита. Температуры плавления их достигают значений 2000°C и более и имеют тенденцию к возрастанию с уменьшением размеров редкоземельного катиона, что хорошо иллюстрирует рис. 2.14. У этих соединений при высоких температурах отмечено существование широких областей гомогенности, особенно у вольфраматных фаз с малыми по размерам редкоземельными катионами. Подобное отмечено и в системах с MoO_3 [46].

Пока остается открытым вопрос о составе и строении флюоритоподобных соединений, содержащих 32–37 мол. % O_3 , в основе которых лежит тригонально искаженная упорядоченная структура флюорита. Авторами работ [25, 31] состав этих соединений в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ интерпретируется как 7:4, т.е. $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}=3\text{M}_6\text{O}_{11}$.

Отметим, что в других оксидных системах, в которых образуются флюоритоподобные фазы, также имеется объективная неоднозначность в интерпретации состава и структуры фаз типа MO_3 с $\beta=1,77+1,84$. На-

пример, в работе [197] показано, что в системе $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ в этой области одновременно существует до 7 фаз со сложной сверхструктурой на основе ромбоэдрически искаженного флюоритового мотива.

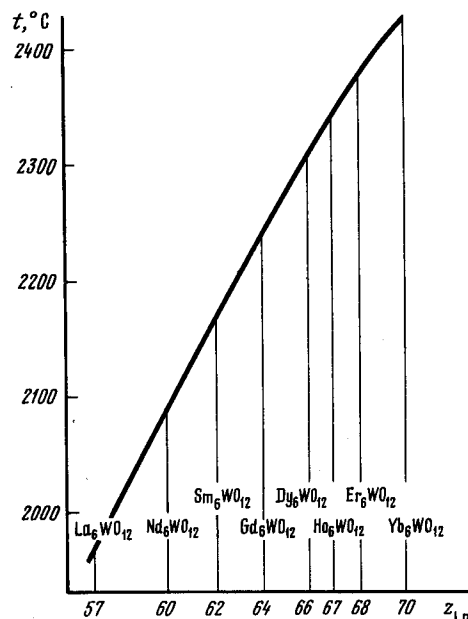


Рис. 2.14. Изменение температур плавления в ряду $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$

Наиболее информативным оказалось исследование электронной дифракции на монокристаллах, выросших после часовой выдержки при 1450°C образцов в системах $\text{Er}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ в области составов, близких к 7:4 [32]. Образец с соотношением числа атомов кислорода к суммарному количеству атомов металла $\beta = \text{O}/(\text{W} + \text{Er}) = 1,79$ характеризовался примитивной тригональной элементарной ячейкой, связанной с исходным флюоритом следующими соотношениями базисных векторов:

$$a = a_F - b_F; \quad b = b_F - c_F; \quad c = a_F + b_F + c_F.$$

В такой ячейке должно содержаться 12 катионов, однако количество атомов кислорода не является при данной величине β (1,79) целочисленным.

Вместе с тем на электронограммах отожженного при 1680°C образца, отвечающего идеальному составу 7:4 с $\beta = 1,833$, обнаружена очень сложная сверхструктура. Более того, для разных образцов тип сверхструктуры меняется. Кроме этого, отмечается и триклинное искажение исходной тригональной субъединицы.

В еще большей степени сказанное выше относится к соединениям,

найденным в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$. При этом тип сверхструктуры меняется не только при незначительном варьировании состава исходной смеси (величины β), но и от кристалла к кристаллу в одном и том же опыте. При этом истинные ячейки имеют многократно увеличенные объемы исходной флюоритовой субъединицы. Таким образом, казалось бы, простое (известное у оксидов Ln_6O_{11}) валовое соотношение числа катионов и анионов M_6O_{11} из-за невозможности строгого упорядочения Ln и W в тригонально искаженной структуре флюорита приводит к образованию целого семейства фаз различного сложного упорядочения и, возможно, несколько изменяющегося состава [32].

Все эти результаты, видимо, говорят о трудности достижения равновесия в рассматриваемых системах при использованных авторами температурах даже в пределах одного образца. По его объему меняются структуры, а значит, и состав изученных кристаллов.

На практике наблюдаются три семейства фаз, близких к составу 7:4. Это – обладающие тригональными структурами оксифлюориды с наиболее тяжелыми РЗЭ (Er–Lu), несколько искаженные фазы с Ho и Y и фазы с Ln–Nd–Dy, отличающиеся значительным расщеплением рефлексов субъединиц на порошкограммах [25,36].

В табл. 2.10 приведены параметры тригональных субъединиц фаз $\text{Ln}_4\text{W}_4\text{O}_{33}$. Отметим, что авторы предыдущих исследований имели устойчивую традицию приводить тригональные субъединицы с $a_R = 14/(2a_F) \approx 9$ Å (т.е. аналогично ромбоэдрическим фазам Ln_6O_{12}), вероятно, вследствие малой величины тригонального искажения исходной субъединицы флюорита с сохранением практически одинакового расположения и интенсивностей наиболее ярких рефлексов на порошкограммах.

Кроме того, для удовлетворительного индифференцирования авторы работ [36,180] пыталиськратно увеличить периоды такой субъединицы. Например, авторы статьи [36] удвоили период с у фазы с Ln=Ho и Э=W (состав 7:4), а в работе [180] удвоен период a_R у фазы с Ln=Er и Э=W, которой приписали состав 11:6. Однако для других соединений, обладающих подобными по виду рентгенограммами, в этих вариантах аналогичное индифференцирование провести не удавалось [25].

С упорядоченными флюоритоподобными фазами в области составов 30–37 мол.% Ln_2O_3 мы имеем дело и в системах с MoO_3 . В частности, сообщается о двух типах “ромбоэдрических” (в оригинальной работе – гексагональных) фаз ориентировочных составов “2:1” и “9:4”. Причем в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ получены обе такие фазы, имеющие разные метрики элементарных ячеек и характеризующиеся различной сверхструктурой и величиной отношения периодов субъединицы (c/a_R) (в ромбоэдрической установке исходной решетки флюорита) [58].

Авторы [60] трактуют состав соединения “9:4” в случае Nd как $\text{Nd}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{21}$ (5:2), предполагая его изоструктурность аналогичным вольфраматам. Этот вывод основан на удовлетворительном индифференцировании

нии рефлексов отожженного длительное время при 1400°C образца $\text{Nd}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{21}$ в предположении тетрагонального искажения субъчейки флюорита (см. табл.2.11), что в первом приближении характеризует $\text{Ln}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$. Сообщалось, что аналогичные соединения получены с $\text{Ln}=\text{Nd}-\text{Tb}$ [60].

Описанная в работе [49] рентгенограмма низкотемпературной модификации " La_4MoO_9 " отличается сравнительно высокой интенсивностью сверхструктурных по отношению к ячейке флюорита рефлексов (отжиг при 950°C). Аналитическое индиферирование рефлексов порошкограммы проведено авторами в предположении моноклинной элементарной ячейки с приведенными в табл.2.11 параметрами. Тип сверхструктуры у этого соединения менялся при температурах выше фазового перехода (1200°C). Монокристаллы соединения, однако, не получены.

Для фазы Y_4MoO_9 , впервые полученной в работе [46], авторами [198] по аналогии с оксидом тербия состава Tb_5O_9 была выбрана триклинная ячейка с параметрами $a=b=5,295$; $c=5,283$ Å; $\alpha=92,5$; $\beta=91,4$; $\gamma=90^\circ$. В работе не приведена рентгенограмма этой фазы и данные, подтверждающие выбор триклинной элементарной ячейки. Вместе с тем в ней опубликованы спектры диффузного отражения соединения в сравнении с BaMoO_4 , Y_2MoO_6 и $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{MoO}_9$ (кислородная координация атомов молибдена изменяется в этом ряду как 4-5-6), которые явно указывают на октаэдрическое окружение атомов молибдена кислородными атомами в структуре соединения (рис.2.15).

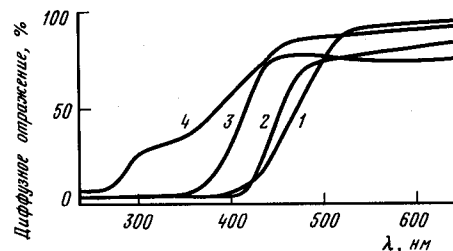


Рис.2.15. Спектры диффузного отражения

1 — Y_4MoO_9 ; 2 — $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{MoO}_9$; 3 — Y_2MoO_6 ; 4 — BaMoO_4

Завершить описание фаз с упорядоченной структурой типа флюорита следует констатацией факта, что на современном экспериментальном уровне условия образования, состав и строение таких фаз остаются неустановленными.

Фазы с "разупорядоченной" структурой типа флюорита

Можно считать доказанным [5,8,16,18,39,199], что в области высоких температур вблизи плавления существуют области твердых растворов со структурой кубического флюорита. Максимум температурного интервала их существования приходится на состав 3:1, чему соответствует и конгруэнтное плавление этих фаз. По ряду РЗ температуры плавления монотонно возрастают [18] (см.рис.2.14). В этом, по-видимому, находит свое отражение уменьшение разницы в размерах катионов вольфрама и РЗ, способствующее большей легкости образования разупорядоченных флюоритоподобных фаз. Протяженность областей гомогенности, судя по результатам [5,39], также возрастает с уменьшением размеров РЗ-катиона, косвенно подтверждая высказанное выше "кристаллохимическое" предположение.

Полученные для тяжелых РЗ флюоритоподобные высокотемпературные фазы, видимо, можно считать полностью разупорядоченными. Для системы $\text{La}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ характерно образование упорядоченной (или частично упорядоченной) фазы состава 3:1, существующей между 1740°C (образование из $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}+\text{La}_2\text{O}_3$) и 1960°C (плавление). Рентгенограмма характеризуется рефлексами, удовлетворительно индиферуемыми в предположении удвоения периодов элементарной ячейки исходного флюорита. Примечательно, что одна часть сверхструктурных рефлексов при этом удовлетворяет условиям "объемноцентрированности" ($h+k+l = 2n$), а другая характеризуется выполнением условий "гранецентрированности" ($h+k=2n$; $k+l=2n$, $h+l=2n$). Других типов рефлексов, возможных для примитивной кубической ячейки, не обнаружено.

Может возникнуть сомнение в достоверности этих результатов, так как на использованной авторами [16] рентгеновской аппаратуре вероятно обнаружение обусловленных присутствием второй гармоники $\lambda/2$ кратных отражений. Это замечание справедливо и по отношению к другим результатам, полученным ими методом высокотемпературной рентгенографии.

Было высказано предположение об упорядоченности структуры $\text{La}_6\text{WO}_{12}$, поскольку в системе между 3:1 и CeO_2 со структурой флюорита образуются не протяженные твердые растворы, а дискретная промежуточная фаза $\text{La}_3(\text{Ce}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_7$, имеющая, по мнению авторов, структуру кубического пирохлора [16]. Вместе с тем становится очевидным, что, с одной стороны, при реализации кубической примитивной решетки с удвоенными по отношению к флюориту параметрами все же оказывается невозможным представить себе полностью упорядоченную структуру фазы с предполагаемой стехиометрией $\text{La}_6\text{WO}_{12}$. С другой стороны, представляется крайне маловероятным статистическое распределение катионов по позициям структуры флюоритоподобного состава таких резко отличающихся по своему кристаллохимическому по-

ведению атомов, как лантан и вольфрам. Однако последнее утверждение делается нами по совокупности данных, относящихся к строению соединений при обычных (не превышающих 1000–1200°C) температурах, и мы не берем на себя смелость настаивать на том, что это окажется справедливым и для области высоких (порядка 1500–1700°C) температур.

Все сказанное выше в полной мере относится и к кубической (?) фазе состава $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$, существующей, по данным работы [16], вплоть до 1760°C. Линии на порошковой рентгенограмме этого соединения, обладающего, судя по малой величине изменения параметров кубической решетки, крайне узкой областью гомогенности [5,16], удовлетворительно индифицируются при удвоении периода субъединицы флюорита. Авторами [16] на основании этого сделан вывод о возможной трактовке строения фазы 5:2 как имеющего структуру пироклора (тип $\text{M}_2\text{M}'_2\text{O}_7$; пр.гр. $\text{Fd}\bar{3}m$; $Z=8$). Основанием для этого служило "пироклорное" отношение числа атомов кислорода к общему количеству катионов, содержащихся в элементарной ячейке, найденная F -симметрия кубической решетки и, наконец, вполне удовлетворительное совпадение экспериментально измеренных и рассчитанных в предположении кристаллохимической формулы $\text{La}_2(\text{La}_{2/3}\text{W}_{1/3})_2\text{O}_7$ интенсивностей начальных рефлексов на порошковых рентгенограммах. Неожиданный вариант статистического размещения атомов вольфрама и РЗЭ по одноименным позициям в структуре пироклора был проверен авторами последней работы, получившими фазу аналогичного строения при замещении части атомов лантана на иттрий — $\text{La}_2(\text{Y}_{2/3}\text{W}_{1/3})_2\text{O}_7$.

В системе La_2O_3 – MoO_3 при 1400°C существует соединение состава $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$, изотипное по структуре вольфрамату [48].

В случае значительно меньшего по размерам в сравнении с атомом лантана катиона трехвалентного иттрия статистическое размещение последнего с атомами вольфрама представляется более реальным, однако фиксируемая с помощью недостаточно чувствительной рентгеновской аппаратуры изоструктурность $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ и $\text{La}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{21}$ пироклору не является строго доказанной.

При всей сложности вопроса об истинном строении флюоритоподобных фаз в области составов >60 мол.% Ln_2O_3 можно, однако, констатировать отсутствие вакансий в их катионных подрешетках, вытекающее из многочисленных данных по определению плотностей этих фаз и промежуточных образцов в обсуждаемых системах [4,23,35]. Напротив, для всех фаз этого типа характерен дефицит атомов кислорода по отношению к исходному флюориту.

Высокая тугоплавкость, устойчивость и некоторые другие потенциально полезные для практики свойства инициировали серию работ по определению термодинамических характеристик флюоритоподобных фаз в системах с WO_3 [117,121,147,148,190–196]. В свете изложенного выше становится неясным, к каким фазам относятся приводимые в оригинальных работах термодинамические данные, поскольку в статьях зачастую отсутствуют немаловажные сведения об условиях синтеза и контроля фазового состава образцов. Поэтому мы считаем, что к литературным данным, представленным в табл.2.12, надо относиться с известной осторожностью.

2.5. Соединения других составов в системах Ln_2O_3 – ЭO_3 ($\text{Э}=\text{Mo}, \text{W}$)

Ln_2O_3 – 6MoO_3 . Гексамолибдаты РЗЭ состава $\text{Ln}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}$ получены для $\text{Ln}=\text{La}-\text{Tb}$ [52]. Они существуют в довольно узком температурном интервале (табл.2.13). При увеличении порядкового номера РЗЭ отмечается незначительное повышение температур их инконгруэнтного плавления и увеличение температурного интервала устойчивости от 20° (La) до 70° (Tb). Закалкой с температур, отвечающих области существования фаз 1:6, удается "заморозить" распад соединений. Это видно из того, что на рентгенограммах отсутствуют рефлексы, соответствующие MoO_3 и $\text{Ln}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$. Авторами обсуждаемой работы сделан вывод об изоструктурности всех $\text{Ln}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}$. Для Nd-, Zr- и Tb-молибдатов этого состава были получены монокристаллы. Было определено строение тетрагонального гексамолибдата неодима [32a]. Важнейшей особенностью его структуры является существование изолированных друг от друга димолибдат-анионов $(\text{Mo}_2\text{O}_7)^{2-}$ в виде объединенных через общую кислородную вершину тетраэдров MoO_4 , что не типично для кислородных соединений Mo(VI). К выводу о тетраэдрической координации атомов Mo пришли авторы работы [52] при интерпретации ИК-спектров соединений $\text{Ln}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}$. В их структуре реализуется восьмерная координация редкоземельного катиона по кислороду, кристаллохимическая формула записывается в виде $\text{Ln}_2^{[8]}[\text{Mo}_2^{[4]} \text{O}_7]_3$.

Кристаллы $\text{Nd}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}$ поглощают атмосферную влагу, которая удаляется при нагревании в две стадии: при 70–150 и 210–230°C. В ИК-спектрах гидратированных образцов наблюдаются свойства для молекул H_2O полосы поглощения с максимумами при 3400 и 1640 см^{-1} , однако в области колебаний связей Mo–O и Nd–O измерений по сравнению со спектрами безводных кристаллов не производилось.

В процессе исследования системы Gd_2O_3 – MoO_3 [63] удалось синтезировать таблитчатые монокристаллы гексамолибдата гадолиния. По-

Таблица 2.13

Температурные области существования соединений Ln_2O_3

Ln	Э	Параметры элементарной ячейки						Область существования, °C	Литература
		$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, \text{град}$	$\beta, \text{град}$	$\gamma, \text{град}$		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

$\text{Ln}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}$									
Pr Mo	8,971		26,54					690 ^{*1} -730 ^{*2}	[52,32a]
Nd	8,964		26,45					710 ^{*1} -735 ^{*2}	[52,32a]
Sm	8,918		26,35					715 ^{*1} -745 ^{*2}	[52,32a]
Eu	8,896		26,28					720 ^{*1} -745 ^{*2}	[52,32a]
Gd	8,869		26,23					690 ^{*1} -750 ^{*2}	[52,32a]

$\text{Ln}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$									
La W	36,47	22,01	3,923					1030 ^{*3}	[7]
Ce	36,20	21,93	3,900					1026 ^{*3}	[7]
Pr	36,06	21,93	3,877					1050 ^{*3,4}	[7]
Nd	35,97	21,85	3,877					1064 ^{*3}	[7]
Sm	35,737	21,815	3,839						

$\text{Ln}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$									
Ce Mo	7,385	7,509	11,903	88,56	97,41	94,33			[54]
Pr	7,391	7,510	11,817	88,72	96,76	95,05	810 ^{*2}		[51,200]
Sm	7,365	7,457	11,596	89,12	95,73	96,38	825 ^{*2}		[51,32a]
Eu	10,914	11,768	9,367	99,73	108,99	115,35	825 ^{*2}		[51,32a]
Tb	6,851	9,649	10,656		105,71		845 ^{*2}		[51,201]
Dy	6,838	9,614	10,543		105,65		855 ^{*2}		[51,201]
Ho	6,816	9,587	10,527		105,57		865 ^{*2}		[51,201]
Er	6,792	9,553	10,488		105,51		840 ^{*2}		[51,201]
Tm	6,785	9,533	10,457		105,46		795 ^{*5}		[51,201]
Yb	6,781	9,507	10,436		105,37		725 ^{*5}		[51,201]
Lu	6,777	9,484	10,418		105,25		660 ^{*5}		[51,201]
Y	6,820	9,590	10,527		105,55		830 ^{*2}		[51,201]

$\text{Ln}_4\text{W}_3\text{O}_{15}$									
La W	10,06		12,63						[172a]
Pr	9,962		12,584						[202]
Nd	9,92		12,50						[203]

Таблица 2.13 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----

$\text{Ln}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{39}$									
Ce Mo	10,148	18,764	9,566	103,12	78,07	107,69			[55]

$\text{Ln}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$									
La W	25,28	17,82	11,93						[15]
Ce	25,09	17,62	11,86						[20]
Pr	24,87	17,49	11,81						[23]
La Mo	12,60	5,930	8,888 ^{*6}						[48]

*1 Образование в твердой фазе. *2 Инконгруэнтное плавление.
 *3 Конгруэнтное плавление. *4 Оценка. *5 Распад в твердой фазе.
 *6 Субъединица.

рошкограмма этих кристаллов, однако, резко отличается от приведенной в работе [43]. Возможно, авторами [63] была получена другая кристаллическая модификация $\text{Gd}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}$.

Предложенная для гексамолибдата европия модель моноклинной ячейки с параметрами $a=10,21(1)$; $b=7,85(1)$; $c=7,67(1)$ Å; $\beta=86^\circ 10'$ [62] не соответствует экспериментально определенному этими же авторами значению $d_{\text{изм}}=4,73(5)$ г/см³.

$\text{Ln}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$. В области, богатой WO_3 , в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ с $\text{Ln}=\text{La-Nd}$ существуют соединения $5\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{WO}_3$ [71]. Ранее [5,19,20,204] им приписывался состав 2:9. Все эти вещества плавятся конгруэнтно при температурах, приведенных в табл.2.13. Для фазы с Pr температура плавления в соответствии с литературными данными [71] оценена нами как $t_g+10^\circ\text{C}$, где t_g соответствует температуре плавления эвтектики в системе $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ [23]. По ряду РЗЭ температуры плавления фаз 5:22 незначительно возрастают. Полиморфных переходов у них не обнаружено.

Все соединения кристаллизуются в одном структурном типе, характеризующемся ромбической элементарной ячейкой; пр.гр. $R\bar{3}m$; $Z=2$ (см. табл.2.13). Структура соединений этого типа расшифрована и относится к бронзоидному типу [32a]. Атомы W имеют пяти-, шести- и семерную кислородную координацию, однотипные полиэдры посредством общих вершин вяжутся в бесконечные колонки, вытянутые вдоль [001]. Отдельные колонки стыкуются в блочный каркас. Атомы РЗЭ располагаются в кислородных восьмивершинниках [32a]. В табл.2.14 приведены результаты термодинамических исследований $\text{La}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$.

Таблица 2.14

Коэффициенты интерполяционных уравнений Майера-Келли (Дж/моль)
для термодинамических функций оксивольтфрамов РЗЭ

Соединение, тип структуры	a	b · 10 ⁻³	c · 10 ⁵	-d	ΔT, K	Литера- тура
La ₁₀ W ₂₂ O ₈₁	2549,0	333,3	603,7	991019	400-1170	[118]
III-La ₂ W ₂ O ₉	325,2	2,51	62,95	118294	394-1362	[118]
I-La ₂ W ₂ O ₉	354,7	-	-	105754	1362-1498	[118]
II-Sm ₂ W ₂ O ₉	326,9	20,63	88,58	129014	298-1399	[119]
I-La ₆ W ₂ O ₁₅	510,7	33,3	38,3	168086	298-872	[146]
II-La ₆ W ₂ O ₁₅	294,7	207,8	-	106348	872-1194	[146]
III-La ₆ W ₂ O ₁₅	567,1	30,1	-	171744	1194-1524	[146]

Примечание.

$$H_T - H_{298} = aT + bT^2 + cT^{-1} + d, \text{ Дж/моль};$$

$$c_p = a + 2bT - cT^{-2}, \text{ Дж/моль} \cdot \text{K};$$

$$\bar{c}_p = (a + 298b) + bT + (c/298)T^{-1}, \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}.$$

Ln₂O₃ · 4MoO₃. Фазы с соотношением исходных оксидов 1:4 (см. табл.2.13) получены только в молибдатных системах для Ln=La-Lu, Y. На рис.2.16 показаны температурные области их существования в ряду РЗЭ. Эти соединения имеют по крайней мере три типа структур:

I - для Ln = La [43,46,50,51], Ce [53];

II - для Ln = Ce [54], Pr-Tb [43,50,51];

III - для Ln = Tb [43], Dy-Yb, Y [43,50,51].

Строение I-La₂Mo₄O₁₅ пока не изучено. В работе [50] рефлексы на рентгенограмме соединения с La были проиндексированы в предположении тетрагональной элементарной ячейки с параметрами a=15,85; c=9,595 Å, Z=8. Этот вариант представляется нереальным как не удов-

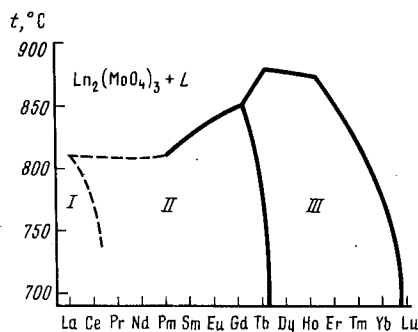
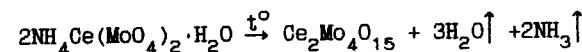


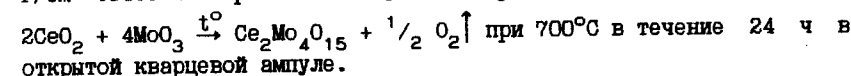
Рис.2.16. Температурные области существования разных типов структур Ln₂Mo₄O₁₅

летворяющий критерию де Вольфа. Аналогичную рентгенограмму имеет тетрамолибдат церия, полученный автором [53] по реакции



и отожженный при 630°C. Судя по виду приведенного в последней работе ИК-спектра соединения с церием для атомов молибдена, в этой структуре можно ожидать смешанной тетраэдрической и октаэдрической кислородной координации.

Определено строение другой, триклинной формы тетрамолибдата церия, характеризующейся параметрами элементарной ячейки: a=11,903; b=7,509; c=7,385 Å; α=94,33; β=97,31; γ=88,56°; Z=2; d_{выч}=4,60 г/см³ [54]. Монокристаллы получены по реакции



Важнейшие особенности строения тетрамолибдата церия - обособление части молибденкислородных полиэдров в изолированные тетраэдры MoO₄ и конденсация других тетраэдрических групп совместно с октаэдрами MoO₆ в бесконечные ленты состава [(Mo₂O₇)²⁻][∞], тянущиеся вдоль направления [0 0 1]. Эти радикалы обнаружены также в структурах димолибдатов K₂Mo₂O₇ [205] и (NH₄)₂Mo₂O₇ [206]. Октаэдры MoO₆ обобщают попарно кислородные ребра, длина которых (2,44 Å) наименьшая в этом полиэдре (средняя величина 2,75 Å). Расстояние Mo-Mo (3,167 Å) имеет типичную величину для связанных по ребру MoO₆-октаэдров. Такие димеры соединяются друг с другом через пары тетраэдров MoO₄, расстояния Mo-Mo при этом составляют 3,562 и 3,884 Å (связь молибденкислородных тетраэдров и октаэдров через общую вершину). Было изучено строение полученных из расплава изоструктурных кристаллов с Pr [215] и Sm [32a].

Структуру таких тетрамолибдатов можно описать кристаллохимической формулой Ln^[8]Ln^[7+1](MoO₄)₂(Mo^[6]Mo^[4]O₇)[∞].

ИК-спектры низкотемпературных форм II этих соединений отличаются большим количеством полос поглощения в области валентных колебаний связей Mo-O [43], что свидетельствует о низкой локальной симметрии молибденкислородных полиэдров и низкой сингонии кристаллов. Кроме того, проявление полос в широкой области частот указывает на присутствие Mo в различной кислородной координации.

Триклинная структура II (пр.гр.Рґ; Z=3) была определена для Eu₂Mo₄O₁₅ [32a]. Молибденкислородный радикал образован из изолированных тетраэдров MoO₄ и бесконечных зигзагообразных фрагментов октаэдров, тригональных бипирамид и [Mo₈O₂₉][∞]. Атомы РЗЭ трех сортов имеют восьмерную кислородную координацию. Кристаллохимическая формула соединений Ln₆^[8][Mo^[4]O₄]₈[Mo^[6]O₄]₄Mo₂^[5]Mo^[5]O₁₃][∞].

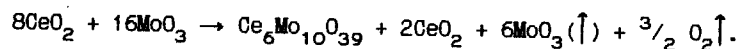
Структура III-Ln₂Mo₄O₁₅ - моноклинная; пр.гр.Р₂/c; Z=2 (см.

табл.2.13) – определена для No. Молибденкислородный анион $[\text{Mo}_4\text{O}_{15}]$ составлен из тетраэдров MoO_4 , у которых дополняет координацию атомов Mo из соседней centrosимметричной димолибдатной группы $[\text{Mo}_2\text{O}_7]$ до пятивершинников. Тем самым подтверждены предположения о присутствии в структуре атомов молибдена как в тетраэдрической, так и в более высокой кислородной координации, высказанные при анализе ИК-спектров [43]. Пятивершинники MoO_5 имеют вид тригональной бипирамиды, в которой наиболее короткое и самое длинное расстояния Mo–O отвечают находящимся в *транс*-положении аксиальным атомам кислорода. Катион PЗЭ окружен семью атомами кислорода по одношапочной тригональной призме. Согласно данным [201], кристаллохимическая формула соединения $\text{Ln}_2^{[7]}[\text{Mo}_2^{[5]} \text{Mo}_2^{[4]} \text{O}_{15}]$.

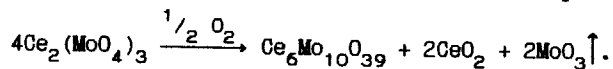
Максимум температурной устойчивости этого структурного типа приходится на соединения с $\text{Ln}=\text{Dy}-\text{Er}$, т.е. на соединения с теми катионами PЗЭ, которым свойственна семерная кислородная координация в структурах молибдатов и вольфраматов (см. рис.2.16).

В работе [43] сообщается о получении двух высокотемпературных модификаций $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ индивидуального строения. Имеется определенное сходство в расположении наиболее интенсивных рефлексов на порошковых рентгенограммах этих модификаций и низкотемпературной формы соединения, кристаллизующейся в структурном типе I.

$3\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{MoO}_3$. При попытке получения $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{MoO}_4)_2$ путем нагрева смеси $\text{CeO}_2 + \text{MoO}_3$ в кислородной атмосфере были выращены монокристаллы фазы 3:10, окрашенные в цвета от палево-желтого до оранжевого. Реакция шла по уравнению



В экспериментальных условиях [207], когда смесь сплавляется (расплав имеет темно-красный цвет), отжигается 14 ч при 800°C , затем 3 ч при 900°C с последующим охлаждением до 400°C , происходит испарение части MoO_3 и выделение кислорода. Фаза 3:10, видимо, является продуктом термического разложения молибдата церия:



Состав соединения установлен методом химического анализа [208] и рентгеноструктурным исследованием монокристаллов [55].

Наиболее существенной особенностью структуры является присутствие димолибдатной группы $[\text{Mo}_2^{[4]} \text{O}_7]$ из связанных по общей вершине тетраэдров MoO_4 (центральные атомы Mo6 и Mo7). "Заморозить" эту малоустойчивую группировку удалось лишь в тетрабутиламмониевом комплексе [209]. В обычных структурах димолибдатов существуют бесконечные радикалы такой стехиометрии, составленные из тетраэдров MoO_4 и октаэдров MoO_6 ($\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ [205]) либо из конденсированных по

ребрам октаэдров (MoO_6 в $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ [207]). Другие сорта атомов молибдена в структуре располагаются по взаимно изолированным тетраэдрам MoO_4 . Кислородная координация атомов церия неправильная. Ее можно представить как $8+n$, где $n=0, 1, 2$.

Кристаллохимическая формула структуры может быть записана в виде $\text{Ce}_6^{[8+n]}(\text{Mo}^{[4]} \text{O}_4)_8[\text{Mo}_2^{[4]} \text{O}_7]$. Наблюдаемая высокая координация Ce позволяет ожидать образование подобной фазы и с лантаном.

Соединения с составами, промежуточными между 1:1 и 1:2

В отдельных системах $\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ с начальными представителями ряда PЗЭ ($\text{Ln}=\text{La}-\text{Nd}$) различными авторами получены соединения, состав которых занимает промежуточное между соединениями 1:1 и 1:2 положение. (Гексагональные фазы с $\text{Ln}=\text{La}$ и $\text{Zr}=\text{W}$ ("7:8") описаны в разделе 2.3.)

В системе $\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ авторы [30] рентгенографически зафиксировали существование при температуре около 1200°C соединения ориентировочного состава "6:7", распадающегося в условиях отжига при 1100 и 1300°C на соединения 1:1 и 1:2.

Очень сходная с рентгенограммой вещества "6:7" рентгенограмма приведена в работе [23] для соединения "4:5", обнаруженного в системе $\text{Pr}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ (синтез при 1100°C). По-видимому, речь в обоих случаях идет об одном и том же устойчивом в этом интервале температур соединении, построенном на отличной от " $7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{WO}_3$ " основе, поскольку рефлексы на порошковых диаграммах семейства соединений с лантаном имеют принципиально различные расположение и интенсивности.

В системах $\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ с $\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}$ авторы [44], проводившие рентгенофазовый анализ, наблюдали образование молибдатов с примерным соотношением оксидов " $6\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$ ".

$\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$. Соединения этого состава получены с большими по размерам редкоземельными катионами – вольфраматы с $\text{Ln}=\text{La}-\text{Gd}$ [25] и молибдаты с $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}$ [43,45]. Они имеют по крайней мере три типа структур.

На рис.2.17 изображены температурные области существования различных форм $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ по данным [5,20,23,27,31]. Первую группу изоструктурных соединений (тип I) образуют высокотемпературные модификации оксидвольфрамов PЗЭ от La до Nd. Температурный интервал существования их закономерно сужается при уменьшении размеров редкоземельного катиона. При этом одновременно понижаются температуры инконгруэнтного плавления соединений 1:2 и увеличивается температуры обратимых переходов [5,20] в модификации с иными структурами, протекающих с высокими скоростями [23]. Охарактеризовать соединения со структурой I- $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_9$ удается лишь методами высокотемпературной рентгенографии [5]. Параметры кубических примитивных эле-

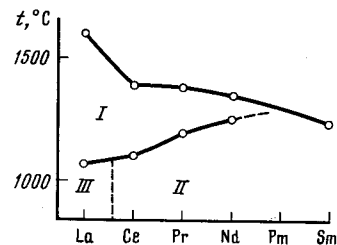


Рис.2.17. Температурные области существования разных типов структур $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$

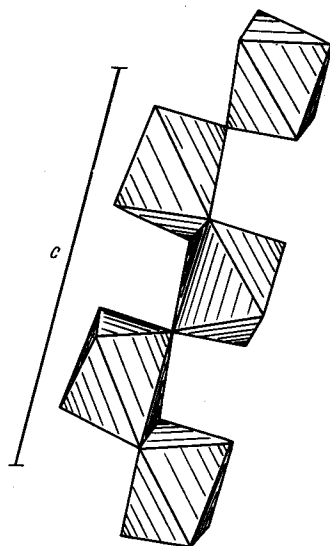


Рис.2.18. Конденсация октаэдров WO_6 в структуре $\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$

ментарных ячеек ($Z=2$) даны в табл.2.15. По-видимому, аналогичным образом построены и оксимолибдаты $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ [43,45]. Температуры их инконгруэнтного плавления также падают при переходе от La (1390°C) к Pr (1180°C) [43]. У обоих этих оксимолибдатов имеются обратимые быстро протекающие полиморфные переходы при 560°C , причем высокотемпературные модификации закалить не удастся. На порошкограммах присутствуют малоинтенсивные рефлексы, сверхструктурные по отношению к кубической субъячейке (см. табл.2.15). По данным высокотемпературной рентгенографии, осуществленной в этой же работе, при температурах выше точек перехода (600°C) сверхструктура исчезает. Таким образом, полиморфизм оксимолибдатов 1:2 связан с незначительными перестройками структуры I.

В ИК-спектрах $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ присутствуют интенсивные полосы поглощения при 520, 625, 725, 800, 879 см^{-1} .

Соединения состава $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ с $\text{Ln}=\text{Ce}-\text{Gd}$ (тип II) имеют моноклинные (пр.гр. $P2_1/c$; $Z=4$) элементарные ячейки с параметрами, приведенными в табл.2.15 [22,25,211].

Строение представителей этой группы соединений с Pr определено на монокристаллах [211], выращенных в гидротермальных условиях [202,212]. Вольфрамкислородный радикал представлен бесконечной цепочкой $[\text{W}_2\text{O}_9]$, тянущейся вдоль направления $[001]$. Способ конденсации октаэдров виден из рис.2.18. Полимерное строение вольфраматкислородного радикала отражается на виде ИК-спектра соединения, где присутствуют интенсивные полосы поглощения в области $500-700\text{ см}^{-1}$ [203,214]. В структуре реализуются два сорта кислородных полиэдров вокруг атомов РЗЭ – девятивершинники типа тригональной

треугольной призмы и восьмивершинники, имеющие вид двуграночной тригональной призмы. Результатом сочленения полиэдров РЗЭ является образование вытянутых вдоль направления $[101]$ лент, расположенных послойно на уровнях $y=0,1/2$ и связывающих зигзагообразные цепочки $[\text{W}_2\text{O}_9]^\infty$ ($y=+1/4$) в структуру. Кристаллохимическая формула соединений с такой структурой $\text{Ln}^{[9]}\text{Ln}^{[8]}[\text{W}_2^{[6]}\text{O}_9]^\infty$.

Т а б л и ц а 2.15

Параметры элементарных ячеек $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$

Ln	Тип структуры	a, Å	b, Å	c, Å	β , град	Литература
La	I ^{*1}	7,304				[5]
Ce	I ^{*1}	7,046				[20]
Ce	II	7,690	9,925	9,261	107,5	[25]
Pr ^{*2}	I	7,105				[43]
Pr ^{*3}	II	7,70	9,84	9,27	106,5	[211]
Nd	I ^{*1}	7,002				[23]
Nd	II	7,638	9,829	9,218	107,53	[25]
Sm	II	7,596	9,762	9,188	107,63	[25]
Eu	II	7,590	9,732	9,178	107,66	[25]
Gd	II	7,572	9,697	9,149	107,70	[25]
La	I	7,150				[49]

*1 Данные высокотемпературной рентгенографии.

*2,3 Данные для Mo и W соответственно.

Методами колебательной спектроскопии исследованы группы соединений со структурой $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln}=\text{Pr}-\text{Gd}$). Теоретико-групповой анализ фундаментальных колебаний кристаллов с фактор-группой c_{2h} дает следующую симметрию и число колебаний:

$$\Gamma_{\text{опт}} = 39 A_g(\text{КР}) + 39 B_g(\text{КР}) + 38 A_u(\text{ИК}) + 37 B_u(\text{ИК}).$$

Экспериментально в ИК-спектрах поглощения авторы работы [203] зарегистрировали до 30 полос, а в ИК-спектрах – до 15 линий.

Для кристаллов с Pr был проведен расчет силового поля в полимерном приближении [203], позволивший отнести колебательные частоты следующим образом. При $\omega > 560\text{ см}^{-1}$ проявляются валентные колебания октаэдров WO_6 , причем три из них, расположенные ниже 600 см^{-1} , присущи "мостиковым" наиболее удлиненным связям W-O. В области

600–700 см^{-1} , по данным расчета, расположены частоты колебаний мостиков W–O–W, а выше 700 см^{-1} – частоты “концевых” связей вольфрамкислородных радикалов. Некоторые колебания ниже 560 см^{-1} , связанные преимущественно с растяжением связей Pt–O, обусловлены вкладом деформации углов α (OWO) в октаэдрах WO_6 . Частоты валентных колебаний Pt–O в девятивершинниках понижены по сравнению с рассчитанными для восьмивершинников. Силовые постоянные связей катион–кислород последовательно уменьшаются при возрастании соответствующих межатомных расстояний [203].

В ряду соединений со структурой $\text{II-Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ частоты колебаний октаэдров WO_6 увеличиваются по мере возрастания порядкового номера РЗЭ.

Низкотемпературная модификация $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$, строение которой пока не расшифровано, является единственным представителем структурного типа $\text{III-Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$. Особенностью этого соединения является практическая тождественность колебательных спектров с ИК- и КР-спектрами соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{EO}_4$ со структурой шеелита. Это косвенно указывает на тетраэдрическую кислородную координацию атомов вольфрама в данной структуре и на ее вероятную кристаллохимическую формулу $\text{La}_2\text{O}(\text{WO}_4)_2$. Примечательно, что в тройных системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--A}^{\text{II}}\text{O--WO}_3$ это соединение растворяет до 5 мол.% AWO_4 , если вольфрамат двухвалентного элемента кристаллизуется в структуре шеелита [213]. В работах [117, 118] изучены термодинамические характеристики $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (см. табл. 2.14). Величина теплового эффекта превращения $\text{III} \rightarrow \text{I}$ при 1089(5)°C составляет 43,5(8,4) кДж/моль (рис. 2.19) [118].

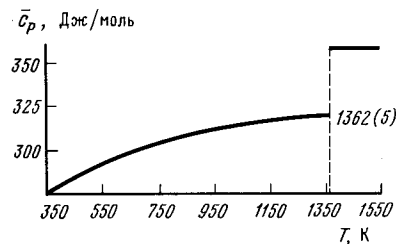


Рис. 2.19. Температурная зависимость теплоемкости для $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$

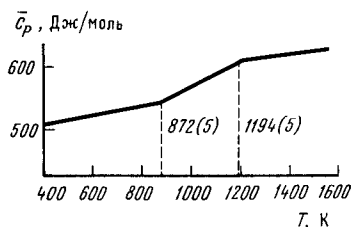


Рис. 2.20. Температурная зависимость теплоемкости для $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$

Авторы публикации [200] сообщают о стабилизации еще одной модификации $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ небольшими примесями $\text{La}(\text{BO})\text{WO}_4$ в тройной системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--WO}_3\text{--B}_2\text{O}_3$.

Соединения $2\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{WO}_3$. Монокристаллы оксивольфраматов состава 2:3 с $\text{Ln}=\text{Ce--Nd}$ получены в условиях гидротермального синтеза из водных растворов, содержащих NaCl [214]. При исследовании продук-

тов твердофазного синтеза в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ эти соединения получены не были [25]. Напротив, в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--WO}_3\text{--NaCl}$ соединение 2:3 существует в широком диапазоне температур и концентраций хлорида натрия [215]. Его монокристаллы имеют призматический облик, оптически одноосны, положительны и обладают показателями преломления выше 2,0; элементарная ячейка тетрагональная, пр. гр. $P4_2/nmc$, $Z=4$, $d_{\text{изм}}=7,16 \text{ г/см}^3$ [215]. Аналогичные фазы с $\text{Ln}=\text{Ce--Nd}$ изоструктурны оксивольфрамату лантана (см. табл. 2.13).

Строение $\text{Nd}_4\text{W}_3\text{O}_{15}$ изучено авторами работы [214] фотометодом. На рентгенограммах вращения монокристаллов присутствовали диффузные сверхструктурные рефлексы, учет которых требовал удвоения всех периодов элементарной ячейки по отношению к приведенной в работе [215]. Интенсивности этих рефлексов изменялись от образца к образцу и были наименьшими у монокристалла, выбранного для определения структуры.

Катионный остов структуры относится к флюоритовому типу [94, 182], однако часть его узлов занята катионами (на 75% Ln), а часть (1/16 от общего количества) вообще вакантна. В структуре также наблюдается дефицит атомов кислорода (60 против 64 на ячейку, параметры которой соответствуют удвоенным параметрам ячейки флюорита).

Вольфрамкислородный радикал представлен бесконечными цепочками октаэдров $[\text{WO}_{4/1,2/2}]^\infty = [\text{W}^{(6)}\text{O}_5]^\infty$, каждый из которых делит с двумя соседними по кислородной вершине. ИК-спектр поглощения (полосы в области 810–860, 740, 620, 440 см^{-1}) у $\text{La}_4\text{W}_3\text{O}_{15}$ в полной мере отражает этот факт [215].

Координацию атомов РЗЭ составляют только атомы кислорода вольфрамкислородного радикала: для Ln1 – это слегка деформированный куб, для Ln2 – сильно искаженная антипризма, а для заполненного на 75% Ln3 – тригональная трехшапочная призма. Включение в координацию Ln2 вакантного узла катионного остова (обозначен нами как X) дает удовлетворительное объяснение неоправданному искажению этого полиэдра и факту стабилизации соединений 2:3 в присутствии хлоридов щелочных элементов. Расстояние Nd2--X , равное 3,12 Å, вполне соответствует обычно наблюдаемым расстояниям Nd--Cl . Полиэдр Ln2 может быть описан как LnO_5X – антипризма с “шапкой” (X) над четырехугольной гранью. Каждый атом X оказывается при этом общей вершиной четверки таких полиэдров, упорядоченное размещение атомов Cl по X-позициям структуры должно приводить к кратному увеличению периодов элементарной ячейки, а интенсивности сверхструктурных рефлексов будут зависеть от количества внедренного иона-стабилизатора. Для компенсации отрицательного заряда в структуру должен входить щелочной катион. Размеры частично вакантного Ln3 –девятивершинника допускают это даже в случае сравнительно крупного иона K. Таким образом, состав соединений 2:3, видимо,

следует записывать как $\text{Ln}_5(\text{Ln}_3\text{M}_x)(\text{WO}_5\text{Cl}_x)$, где М - щелочной элемент (Li, Na, K), $0 < x \leq 1$.

Соединения $3\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$. Соединения состава 3:2 получены в системах с Ln от La до Pr (Nd) [15]. При исследовании монокристаллов $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ фотометодом определены параметры ромбической базоцентрированной элементарной ячейки. В работе [15] они выбраны в нестандартной установке (В-центровка). В табл.2.13 приведены параметры элементарной ячейки, выбранной в стандартной установке, пр.гр. Cmca ; $Z=16$ при $d_{\text{изм}}=7,13 \text{ г/см}^3$.

У соединения с La, плавящегося конгруэнтно при 1790°C [4,5], обнаружены обратимые фазовые переходы при 619 и 929°C [15] с малыми $\Delta H_{\text{пер}}$. Рентгенографически (ВРФА) не удалось выявить существенных изменений симметрии кристаллов (установлено только изменение интенсивностей рефлексов). В табл.2.13 приведены параметры ячейки $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ при 1415°C по данным [15].

В работе [6] сообщалось об индифференции дифрактограммы соединения $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ в предположении ромбической ячейки с уменьшенными вдвое по сравнению с вышеприведенными параметрами. Поскольку эта рентгенограмма соответствовала высокотемпературной порошковой (1130°C), опубликованной в работе [15], можно предположить, что высокотемпературная форма $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ имеет ромбическую структуру с $Z=2$ в ячейке.

В системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ при 1400°C образуется оксимолибдат $\text{La}_6\text{Mo}_2\text{O}_{15}$, характеризующийся рентгенограммой, аналогичной по расположению и распределению интенсивностей с порошковой оксивольтфрамата $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ [48].

Было обнаружено аномальное поведение хода теплоемкости оксивольтфрамата лантана состава 3:2 при температурах от комнатной до 1250°C , связанное с двумя полиморфными переходами при $599(5)^\circ$ ($1,71 \text{ кДж/моль}$) и $921(5)^\circ$ ($6,40 \text{ кДж/моль}$) соответственно (рис. 2.20). Коэффициенты уравнений Майера-Келли, описывающих высокотемпературные составляющие энтальпии и теплоемкость модификаций $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$, приведены в табл.2.14.

Наблюдаемое многообразие химических составов образующихся в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ фаз и формируемых ими структурных типов имеет своей основой сочетание особенностей стереохимии Ln и Zr (VI) [32a].

Для редкоземельных катионов можно выделить следующие особенности: а) разнообразие кислородной координации; б) способность к образованию стабильных группировок LnO_4 даже в случае повышенных КЧ у катионов Ln; в) возможность объединения названных группировок в протяженные радикалы (ленты, слои).

Кристаллохимические особенности Mo и W в степени окисления (VI): а) способность иметь кислородную координацию от 4 до 6; б)

различные способы сочленения Zr-O-полиэдров в радикалах; в) двойная структурообразующая роль ZrO_n -группировок как самостоятельных единиц и элементов катионного остова совместно с катионами РЗЗ.

Л и т е р а т у р а

1. Мохосов М.В., Алексеев Ф.П., Дудик В.И. Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем. Новосибирск: Наука, 1978. 319 с.
2. Тюшевская Г.И., Афонский Н.С., Стиль В.И. // Докл. АН СССР. 1966. Т.170. С.859-861.
3. Роде В.Я., Балагина Г.М., Иванова М.М., Карпов В.Н. // Журн. неорганической химии. 1968. Т.13. С.1451-1454.
4. Иванова М.М., Балагина Г.М., Роде В.Я. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1970. Т.6. С.914-915.
5. Yoshimura M., Rouanet A. // Mater. Res. Bull. 1976. Vol.11. P.151-158.
6. Яновский В.К., Воронкова В.И. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1983. Т.19. С.416-421.
7. Yoshimura M., Morikawa H., Miyake M. // Mater. Res. Bull. 1975. Vol.10. P.1221-1224.
8. Yoshimura M., Courtes J., Foex M. // J. Mater. Sci. 1977. Vol.12. P.415-417.
9. Nassau K., Levinstein H.J., Lotano J.M. // J. Phys. and Chem. Solids. 1965. Vol.26. P.1805-1816.
10. Brizner L.N., Sleight A.W. // Mater. Res. Bull. 1973. Vol.8. P.1269-1273.
11. Яновский В.К., Воронкова В.И. // Кристаллография. 1975. Т.20. С.579-582.
12. Яновский В.К., Воронкова В.И. // Там же. 1981. Т.26. С.604-606.
13. Yoshimura M., Stiblic F., Rouanet A., Foex M. // Rev. intern. hautes. Temp. et refract. 1975. Vol.12. P.215-219.
14. Yoshimura M., Rouanet A., Stiblic F., Foex M. // C. r. Acad. sci. 0. 1974. Vol.279. P.863-865.
15. Yoshimura M. // J. Amer. Ceram. Soc. 1977. Vol.60. P.77-78.
16. Yoshimura M., Rouanet A., Stiblic F., Suzuki T. // High Temp. High Pressure. 1975. Vol.7. P.227-234.
17. Chang L.L.J., Phillips B. // Inorg. Chem. 1964. Vol.3. P.1792-1794.
18. Foex M. // Bull. Soc. chim. France. 1967. Vol.10. P.3696.
19. Yoshimura M., Sata T., Nakamura T. // J. Chem. Soc. Jap. 1973. Vol.12. P.2287-2293.
20. Yoshimura M., Stiblic F., Rouanet A., Foex M. // J. Solid State Chem. 1976. Vol.16. P.219-232.

21. Амосов В.М., Трунов В.К., Ковба Л.М.// Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1965. №4. С. 23-25.
22. Клевцов П.В., Харченко Л.Д., Клевцова Р.Ф.// Докл. АН СССР. 1967. Т. 176. С. 575-577.
23. Резник Е.М., Иванова М.М.// Журн. неорганической химии. 1976. Т. 21. С. 522-527.
24. Беляев И.Н., Воробьева Л.А.// Там же. 1974. Т. 19. С. 3388-3391.
25. McCarthy G.J., Fisher R.D., Johnson G.G., Gooden C.E.// Nat. Bur. Stand. Spec. Publ. 1972. Vol. 364. P. 397-411.
26. Трунов В.К., Рудин О.В.// Журн. неорганической химии. 1977. Т. 22. С. 1184-1187.
27. Yoshimura M., Yamaguchi M., Saito S.// J. Ceram. Soc. Jap. 1984. Vol. 92. P. 425-430.
28. Роде Е.Я., Карлов В.Н.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1966. Т. 2. С. 683-687.
29. Беляев И.Н., Воробьева Л.А.// Журн. неорганической химии. 1976. Т. 21. С. 3107-3110.
30. Yasuda G., Sato H., Ikeda T.// Jap. J. Appl. Phys. 1984. Vol. 23. P. 820-824.
31. Chang L.L.J., Scroger M.J., Phillips B.// J. Inorg. and Nucl. Chem. 1966. Vol. 28. P. 1179-1184.
32. Summerville E., Drennan J., Bevan D.J.M.// J. phys. colloq. 1977. Vol. 7. P. 73-79.
- 32а. Вфремов В.А., Трунов В.К., Гасанов Д.М., Хамаганова Т.Н.// VI Всесоюз. совещ. по химии и технологии молибдена и вольфрама: Тез. докл. Нальчик: Кабард.-балкар. ун-т, 1988. С. 88.
33. McCarthy G.J., Fisher R.D., Sanzgiri J.// J. Solid State Chem. 1972. Vol. 5. P. 200-206.
34. McCarthy G.J.// Mater. Res. Bull. 1971. Vol. 6. P. 31-40.
35. Иванова М.М., Резник Е.М.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1972. Т. 8. С. 981-983.
36. McCarthy G.J., Fisher R.D.// Mater. Res. Bull. 1971. Vol. 6. P. 591-602.
37. Borchardt H.J.// Inorg. Chem. 1963. Vol. 2. P. 170-173.
38. Kuribayashi K., Sata T.// Bull. Soc. Chem. Jap. 1977. Vol. 50. P. 2932-2934.
39. Kuribayashi K., Yoshimura M., Ohta T., Sata T.// J. Amer. Ceram. Soc. 1980. Vol. 33. P. 644-647.
40. Borchardt H.J.// J. Chem. Phys. 1963. Vol. 39. P. 504-511.
41. Nassau K., Levinstein H.J., Lolacano J.M.// J. Amer. Ceram. Soc. 1964. Vol. 47. P. 363-364.
42. Ченцов В.Н., Левицкий В.А., Трунов В.К.// Докл. АН СССР. 1974. Т. 217. С. 884-887.

43. Голман Л.З. Молибдаты редкоземельных элементов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1975. 17 с.
44. Роде Е.Я., Лысанова Г.В., Голман Л.З.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1971. Т. 7. С. 2101-2103.
45. Гетьман Е.И., Мохосоев М.В.// Там же. 1968. Т. 4. С. 1554-1557.
46. Fournier J.-P., Fournier J., Kohlmüller R.// Bull. Soc. chim. France. 1970. Vol. 21. P. 4277-4283.
47. Антонова С.С., Шапо И.В., Плющев В.Е., Назарочкина О.А.// Учен. зап. МИТХТ. М., 1971. Т. 1. С. 88-91.
48. Cros B., Kerner-Czeskleba H.// Rev. chim. Miner. 1978. Vol. 15. P. 521-528.
49. Евдокимов А.А., Малин В.В., Смирнов С.А., Покровский А.Н.// Журн. неорганической химии. 1984. Т. 29. С. 2898-2901.
50. Алексеев Ф.П., Гетьман Е.И., Кошечев Г.Г., Мохосоев М.В.// Там же. 1969. Т. 14. С. 2954-2958.
51. Антонова С.С., Шапо И.В., Плющев В.Е., Алтухова О.А.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1972. Т. 8. С. 1438-1440.
52. Голман Л.З., Лысанова Г.В., Дулин Д.А., Пашкова А.В.// Журн. неорганической химии. 1974. Т. 19. С. 2018-2022.
53. Schwing-Weill M.J.// Bull. Soc. chim. France. 1972. Vol. 5. P. 1754-1761.
54. Fallon G.D., Gatehouse B.M.// J. Solid State Chem. 1982. Vol. 44. P. 156-161.
55. Gatehouse B.M., Same R.// Ibid. 1978. Vol. 25. P. 115-120.
56. Castellan A., Bart J.C.J., Bossi A. et al.// Ztschr. anorg. und allgem. Chem. 1976. Bd. 422. S. 155-172.
57. Brizner L.H., Sleigh A.W., Licks M.S.// J. Solid State Chem. 1972. Vol. 5. P. 186-190.
58. Мохосоев М.В., Гетьман Е.И.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1969. Т. 5. С. 908-913.
59. Kerner-Czeskleba H.// C. r. Acad. sci. C. 1978. Vol. 287. P. 369-372.
60. Kerner-Czeskleba H., Cros B., Tourne G.// J. Solid State Chem. 1981. Vol. 37. P. 294-301.
61. Антонова С.С., Шапо И.В., Плющев В.Е.// Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1971. Т. 14. С. 17-20.
62. Андрюшин С.С., Беляев Р.А., Беляков А.И. и др.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1976. Т. 12. С. 874-876.
63. Megumi K., Yumoto H., Ashida S. et al.// Mater. Res. Bull. 1974. Vol. 9. P. 391-400.
64. Лысанова Г.В., Голман Л.З., Евдокимова Н.Г.// Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1971. Т. 7. С. 2025-2028.
65. Гуляко П.В., Караулов А.Г., Тарануха Н.М., Гавриш А.М.// Там же. 1973. Т. 9. С. 1766-1769.

66. Соединения редкоземельных элементов: Сульфаты, селенаты, теллу-
раты, хроматы/Л.Н.Комиссарова, Г.Я.Пушкина, В.М.Шацкий и др.М.:
Наука, 1986. 366 с. (Химия ред.элементов).
67. Nassau K., Shiever J.W., Keve E.T.// J.Solid State Chem.1971.
Vol.3. P.411-419.
68. Brizner L.N.// Rev.chim.miner.1973.Vol.10.P.47-61.
69. Jettschko W.// Acta crystallogr.B.1973.Vol.29.P.2074-2081.
70. Jamieson P.B., Abrahams S.C., Bernstein J.L.// J.Chem.Phys.
1969.Vol.50.P.86-94.
71. Templeton D.H., Zalkin A.// Acta crystallogr.B.1963.Vol.16.
P.762-766.
72. Van der Elsen A.F., Rieck G.D.// Ibid.1973.Vol.29.P.2433-2436.
73. Jettschko W.// Ibid.1972.Vol.28.P.60-76.
74. Дробышев Л.А., Толмачовский Д.Я., Сафонов А.И. и др.// Кри-
сталлография.1968.Т.13.С.1100-1102.
75. Knapl J., John V.// Phys.status.solidi.1970.Vol.39.P.K15-K17.
76. Abrahams S.C., Bernstein J.L.// J.Chem.Phys.1966.Vol.45.P.2745-
2752.
77. Sleight A.W., Brizner L.H.// J.Solid State Chem.1973.Vol.7.
P.172-174.
78. Brizner L.H., Sleight A.W., Licks M.S.// Ibid.1972.Vol.5.P.247-
249.
79. Bart J.C.J., Giordano N. // J.Less-Common Metals.1975.Vol.40.
P.257-262.
80. Brizner L.H., Bierstedt P.E., Sleight A.W., Licks M.S.// Mater.
Res.Bull.1971.Vol.6.P.545-554.
81. Трунов В.К., Анцима Н.П., Комиссарова Л.Н.// Журн.неорган.хи-
мии.1967.Т.12.С.2856-2857.
82. Роде Е.Я., Лисанова Г.В., Кузнецов В.Г., Голман Л.З.// Там же.
1968.Т.13.С.1295-1302.
83. Дробышев Л.А.// Кристаллография.1970.Т.15.С.960-963.
84. Дробышев Л.А., Пономарев В.И., Фролкина И.Т., Белов Н.В.// Там
же.С.461-465.
85. Дробышев Л.А., Фролкина И.Т.// Кристаллография.1970.Т.15.С.803-
807.
86. Дробышев Л.А., Фролкина И.Т., Пономарев В.И. и др.// Там же.
С.68-74.
87. Воронкова В.И., Козинская Т.Г., Яновский В.К.// Там же.1978.
Т.23.С.865-867.
88. Плосцев В.Е., Амосов В.М.// Докл.АН СССР.1964.Т.157.С.131-134.
89. Плосцев В.Е., Амосов В.М.// Изв.АН СССР.Неорган.материалы.1965.
Т.1.С.1155-1159.
90. Амосов В.М., Плосцев В.Е.// Журн.неорган.химии.1967.Т.12.С.1125-
1128.

91. Амосов В.М., Плосцев В.Е.// Журн.прикл.химии.1968.Т.41.С.1637-
1643.
92. Плосцев В.Е., Амосов В.М.// Изв.АН СССР.Неорган.материалы.1966.
Т.2.С.1460-1466.
93. Sillen L.G., Nylander A.L.// Ark.kemi.A.1943.Bd.17.S.1-11.
94. Борисов С.В., Подберезская Н.В. Стабильные катионные каркасы в
структурах фторидов и оксидов.Новосибирск:Наука,1984. 65 с.
95. Трунов В.К., Эфремов В.А., Великодный Д.А., Аверина И.М.//
Кристаллография.1981.Т.26.С.67-71.
96. Shannon R.D.// Acta crystallogr.A.1976.Vol.32.P.751-767.
97. Wetzel F., Scherer V.// Radiochim.Acta(BRD).1970.Bd.13.S.6-10.
98. Lal H.B., Dar N.// J.Phys.Chem.Solids.1977.Vol.38.P.161-166.
99. Nassau K., Jamieson P.B., Shiever J.W.// Ibid.1969.Vol.30.
P.1225-1235.
100. Borchardt H.J., Bierstedt P.E.// J.Appl.Phys.1967.Vol.38.
P.2057-2060.
101. Prewitt C.T.// Solid State Commun.1970.Vol.8.P.2037-2040.
102. Jettschko W.// Naturwissenschaften.1970. Bd.57.S.544.
103. Keve E.T., Abrahams S.C., Bernstein J.L.// J.Chem.Phys.1971.
Vol.54 .P.3185-3194.
104. Svensson C., Abrahams S.C., Bernstein J.L.// Ibid.1979.Vol.71.
P.5191-5195.
105. Abrahams S.C., Svensson C., Bernstein J.L.// Ibid.1980.Vol.72.
P.4278-4285.
106. Joukoff B., Grimouille G., Lerot G. et al.// J.Cryst.Growth.
1979.Vol.46.P.445-450.
107. Эфремов В.А., Лаворак Б.И., Трунов В.К.// Кристаллография.
1981.Т.26.С.72-81.
108. Балашов В.А., Ворона Г.И., Майер А.А., Прошина О.П.// Изв.АН
СССР.Неорган.материалы.1975.Т.11.С.1713-1714.
109. Каминин В.В., Стефанович С.Д.// Там же.1982.Т.18.С.1567-1571.
110. Borchardt H.J.// J.Amer.Ceram.Soc.1965.Vol.48.P.T53-T54.
111. Лаворак В.И. Исследование термодинамических свойств нормальных
молибдатов РЗР, Y, Sc: Автореф.дис. ... канд.хим.наук.М., 1977.19 с.
112. Zemann A., Zemann J.// Acta crystallogr.1957.Vol.10.P.409-413.
113. Brizner L.H.// Mater.Res.Bull.1972.Vol.7.P.879-882.
114. Мудрецова С.И. Термодинамические свойства вольфраматов неодима
и гадолиния: Автореф.дис. ... канд.хим.наук.М., 1970.18 с.
115. Плосцев В.Е., Амосов В.М.// Журн. неорган. химии. 1968. Т.13.
С.2421-2427.
116. Амосов В.М., Плосцев В.Е.// Изв.АН СССР.Неорган.материалы.1968.
Т.4.С.1309-1314.

117. Гвелесиани Г.Г., Цагарейшвили Д.Ш., Надирадзе А.А. Термодинамика кислородных соединений редкоземельных металлов при высоких температурах. Тбилиси: Мецниереба, 1983. 240 с.
118. Чантуришвили Л.Д., Надирадзе А.А., Гвелесиани Г.Г. // Сообщ. АН СССР. 1979. Т. 94. С. 97-100.
119. Омиадзе И.С., Надирадзе А.А., Гвелесиани Г.Г. // Там же. Т. 93. С. 69-72.
120. Надирадзе А.А., Гвелесиани Г.Г., Омиадзе И.С. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1985. Т. 21. С. 87-90.
121. Надирадзе А.А., Гвелесиани Г.Г., Цагарейшвили Д.Ш., Омиадзе И.С. // Проблемы калориметрии и химической термодинамики: Тез. докл. X Всесоюз. конф. Черноголовка, 1984. Т. 2. С. 384-386.
122. Надирадзе А.А., Абашидзе Т.Д., Гвелесиани Г.Г., Омиадзе И.С. // Теплофизика высоких температур. 1981. Т. 19. С. 1106-1108.
123. Топор Н.Д., Супоничный Ю.Л. // Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 1425-1462.
124. Foussková A. // J. Phys. Soc. Jap. 1969. Vol. 27. P. 1699.
125. Егоров В.М., Есаян С.Х., Лежанов В.В., Полтовская Т.М. // ФТТ. 1981. Т. 23. С. 2482-2483.
126. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. Современная кристаллография: Структура кристаллов. М.: Наука, 1979. Т. 2. 359 с.
127. Трунов В.К., Ефремов В.А., Великодный Ю.А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. Л.: Наука, 1986. 176 с.
128. Тюмин А.В. Строение оксидвольфраматов и оксимолибдатов редкоземельных элементов Ti_2O_6 : Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1986. 17 с.
129. Клевцов П.В., Харченко Л.Ю., Клевцова Р.Ф. // Кристаллография. 1975. Т. 20. С. 571-578.
130. Blasse G. // J. Inorg. and nucl. Chem. 1966. Vol. 28. P. 1488-1489.
131. Покровский А.Н., Рыбаков В.К., Трунов В.К. // Журн. неорганич. химии. 1969. Т. 14. С. 2344-2347.
132. Britzner L.H., Sleight A.W., Forts C.M. // J. Solid State Chem. 1976. Vol. 7. P. 418-421.
133. Тюмин А.В., Ефремов В.А., Трунов В.К. // IV Всесоюз. совещ. по химии твердого тела: Тез. докл. Свердловск, 1985. Ч. I. С. 50.
134. Яновский В.К., Воронкова В.И. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1975. Т. 11. С. 91-94.
135. Воронкова В.И., Яновский В.К. // Кристаллография. 1976. Т. 21. С. 236-238.
136. Яновский В.К., Воронкова В.И. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1976. Т. 12. С. 140-142.
137. Алексеев Ф.П., Гетьман Е.И., Кошечев Г.Г., Мотосоев М.В. // Укр. хим. журн. 1973. Т. 39. С. 655-658.

138. Полянская Т.М., Борисов С.В., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 193. С. 83-86.
139. Ефремов В.А., Тюмин А.В., Трунов В.К. и др. // Кристаллография. 1984. Т. 29. С. 904-908.
140. Ефремов В.А., Тюмин А.В., Трунов В.К. // Там же. С. 673-676.
141. Bessiry O., Faucher M., Teste de Sagey G., Caro P. // Mater. Rev. Bull. 1978. Vol. 13. P. 953-957.
142. Тюмин А.В., Ефремов В.А., Трунов В.К. // Кристаллография. 1984. Т. 29. С. 692-696.
143. Salmon R., Baudry R., Grannec I., Le Flem G. // Rev. chim. miner. 1974. Vol. 11. P. 71-79.
144. Харченко Л.Ю., Протасова В.И., Клевцов П.В. // Журн. неорганич. химии. 1977. Т. 22. С. 986-990.
145. Watanabe A., Sekikawa Y., Izumi F. // J. Solid State Chem. 1982. Vol. 41. P. 138-142.
146. Надирадзе А.А., Чантуришвили Л.Д., Гвелесиани Г.Г. // Теплофизика высоких температур. 1979. Т. 17. С. 519-522.
147. Надирадзе А.А., Гвелесиани Г.Г. // Термодинамические свойства неорганических материалов. Тбилиси: Мецниереба, 1980. С. 88-99.
148. Омиадзе И.С., Надирадзе А.А., Гвелесиани Г.Г. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1978. Т. 14. С. 2229-2231.
149. Стильин В.И., Валашов В.Л., Лыкова Л.Н., Ковба Л.М. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. С. 144-147.
150. Соединения редкоземельных элементов: Карбонаты, оксалаты, цитраты, титанаты. М.: Наука, 1984. 235 с. (Химия ред. элементов).
151. Фомичев В.В., Аликеев Б.Д., Резник Е.М. и др. // Журн. неорганич. химии. 1976. Т. 21. С. 1733-1737.
152. Wyart I.P., Klevtsov P.V., Kharchenko L.Yu., Polanskaya T.M. // Bull. Soc. Franc. miner. et crystallogr. 1970. Vol. 93. P. 536-538.
153. Тюмин А.В., Ефремов В.А. // Кристаллография. 1987. Т. 32. С. 371-376.
154. Bode I.H.G., Kruljht H.R., Lahey M.A.Th., Blasse G. // J. Solid State Chem. 1973. Vol. 8. P. 114-119.
155. Фомичев В.В., Гагарина В.А., Кондратов О.И. и др. // Журн. неорганич. химии. 1981. Т. 26. С. 1775-1781.
156. Морозов Н.Н., Муравьев Э.Н., Готман Л.З. и др. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1975. Т. 11. С. 2000-2005.
157. Тюмин А.В., Ефремов В.А. // Кристаллография. 1987. Т. 32. С. 363.
158. Кувшинова К.А., Мейльман М.Л., Смагин А.Г. и др. // Там же. 1983. Т. 28. С. 495-502.
159. Van der Does de Bye I.A.W., Sommerdijk I.L., Hornstra I. et al. // J. Luminescence. 1979. Vol. 18/19. P. 285-288.
160. Свиридова Р.К., Смирнов В.А., Чукачев М.В. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 1979. Т. 31. С. 175-181.

161. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. М.: Мир, 1977. Ч. I. 417 с.
162. Vesary O., Faucher M., Teste de Sagey G. // Acta crystallogr. B. 1981. Vol. 7. P. 1166-1170.
163. Хайкина В. Г., Ковба Л. М., Базарова И. Г. и др. // Журн. неорганической химии. 1985. Т. 30. С. 2386-2390.
164. Stille L. G., Lundborg K. // Ztschr. anorg. Chem. 1943. Bd. 252. S. 2-8.
165. Вандурьян Г. А., Джуринский В. Ф., Танчавел М. В. // Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов. М.: Наука, 1984. 230 с. (Химия ред. элементов).
166. Фомичев В. В., Кондратов О. И., Гагарина В. А. // Журн. неорганической химии. 1977. Т. 22. С. 2150-2157.
167. Кувшинова К. А., Мельман М. Л., Смагин А. Г. и др. // Кристаллография. 1979. Т. 24. С. 978-986.
168. Вфремов В. А., Толкин А. В., Трунов В. К. // Координационная химия. 1987. Т. 13. С. 1276-1281.
169. Крипачев П. И. Структурные типы интерметаллических соединений. М.: Наука, 1977. 285 с.
170. Ballestracci R., Mareschal I. // Mater. Res. Bull. 1967. Vol. 2. P. 993-997.
171. Van der Elzen A. F., Rieck G. D. // Acta crystallogr. B. 1973. Vol. 29. P. 2436-2438.
172. Трунов В. К., Ковба Л. М. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1966. Т. 2. С. 151-154.
173. Jahnberg L. // Acta chem. scand. 1963. Vol. 17. P. 2548-2559.
174. Watanabe A. // Mater. Res. Bull. 1980. Vol. 15. P. 1473-1477.
175. Inoue Z., Watanabe A. // J. Mater. Sci. 1980. Vol. 15. P. 2669-2673.
176. Watanabe A. // J. Solid State Chem. 1982. Vol. 41. P. 160-165.
177. Хайкина В. Г., Ковба Л. М., Базарова И. Г., Мохосов М. В. // Журн. неорганической химии. 1985. Т. 30. С. 2381-2385.
178. Ченцов В. Н., Левицкий В. А. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1976. Т. 12. С. 292-296.
179. Bevan D. I. M., Drennan I., Rossel H. I. // Acta crystallogr. B. 1982. Vol. 38. P. 2991-2997.
180. Трунов В. К., Тошевская Г. И., Афонский Н. С. // Журн. неорганической химии. 1968. Т. 13. С. 936-939.
181. McCarthy G., McIlvried H. // ASTM. Vol. 23.
182. Ворисов С. В., Подберезская Н. В., Клевцова Р. Ф., Стопорева Н. А. // Кристаллография и кристаллохимия. М.: Наука, 1986. С. 158-170.
183. Соединения редкоземельных элементов: Системы с оксидами элементов I и III групп. М.: Наука, 1983. 278 с. (Химия ред. элементов).
184. Соединения редкоземельных элементов: Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты. М.: Наука, 1985. 260 с. (Химия ред. элементов).

185. Bortram S. F. // Inorg. Chem. 1966. Vol. 5. P. 749-754.
186. Atken E. A., Bortram S. F., Iuenke E. P. // Ibid. 1964. Vol. 3. P. 949-954.
187. Vesary O., Faucher M., Caro P. // Mater. Res. Bull. 1978. Vol. 13. P. 175-185.
188. Гагарина В. А., Фомичев В. В., Голосин Л. З., Петров К. И. // Журн. неорганической химии. 1977. Т. 22. С. 1832-1835.
189. Гагарина В. А., Фомичев В. В., Кондратов О. И. и др. // Там же. 1979. Т. 24. С. 1856-1863.
190. Надирадзе А. А., Омиадзе И. С., Гвелесиани Г. Г. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1983. Т. 19. С. 283-286.
191. Надирадзе А. А., Гвелесиани Г. Г., Вагдавадзе Д. И., Абшидзе Т. Д. // Сообщ. АН ГССР. Неорганические материалы. 1981. Т. 103. С. 341-344.
192. Абшидзе Т. Д., Надирадзе А. А., Цагарейшвили Д. Ш., Гвелесиани Г. Г. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1980. Т. 16. С. 2222-2225.
193. Надирадзе А. А., Омиадзе И. С., Гвелесиани Г. Г. // Теплофизика высоких температур. 1983. Т. 21. С. 192-195.
194. Марин В. П., Клименко А. Н., Левицкий В. А. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1984. Т. 20. С. 461-465.
195. Надирадзе А. А., Омиадзе И. С., Цагарейшвили Д. Ш. // Изв. АН ГССР. Сер. хим. 1979. Т. 5. С. 56-62.
196. Надирадзе А. А., Омиадзе И. С., Вагдавадзе Д. И. // Сообщ. АН ГССР. 1980. Т. 100. С. 105-107.
197. Knappe P., Eyring L. // J. Solid State Chem. 1985. Vol. 58. P. 312-324.
198. Ter Vrugt I. W., Wamaker W. L., Verriet I. G. // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1972. Vol. 34. P. 762-763.
199. Захаров Н. А., Кустов В. Ф., Стефанович С. Д. и др. // Физика и химия твердого тела. М.: 1978. С. 145-152.
200. Вфремов В. А., Давыдова Н. Н., Трунов В. К. // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33. С. 3001-3004.
201. Вфремов В. А., Давыдова Н. Н., Трунов В. К. и др. // Там же. С. 3005-3010.
202. Харченко Л. Д., Клевцов П. В. // Кристаллография. 1969. Т. 14. С. 1117-1119.
203. Фомичев В. В., Кондратов О. И., Гагарина В. А., Петров К. И. // Журн. неорганической химии. 1978. Т. 23. С. 87-93.
204. Резник Е. М., Джуринский В. В., Танчавел М. В. // Журн. неорганической химии. 1982. Т. 27. С. 212-218.
205. Магарилл С. А., Клевцова Р. Ф. // Кристаллография. 1971. Т. 16. С. 742-745.
206. Armour A. W., Drew M. G. B., Mitchell P. C. H. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975. P. 1493-1496.

207. Brizner L.H., Whitney I.F., Kay M.S.L. // J. Solid State Chem. 1973. Vol. 6. P. 550-552.
208. Gatehouse B.M. // J. Less-Common Metals. 1977. Vol. 54. P. 283-288.
209. Day V.W., Friedrich M.P., Klemprener W.G., Shum W. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. Vol. 99. P. 6146-6148.
210. Gatehouse B.M., Leverett P. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976. P. 1316-1320.
211. Борисов С.В., Клевцова Р.Ф. // Кристаллография. 1970. Т. 15. С. 38-42.
212. Харченко Л.Д., Клевцов П.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1970. Т. 6. С. 594-596.
213. Балашов В.Л., Лыкова Л.Н., Ковба Л.М., Евдокимов А.А. // Там же. 1985. Т. 30. С. 2132-2135.
214. Харченко Л.Д., Полянская Т.М., Клевцов П.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1970. Т. 6. С. 1720-1722.
215. Тимченко Т.И., Петушкова Л.В., Победимская Е.А., Пашкова А.В. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 185. С. 575-578.
216. Полянская Т.М., Борисов С.В., Белов Н.В. // Кристаллография. 1970. Т. 15. С. 1135-1139.

ДВОЙНЫЕ ВОЛЬФРАМАТЫ И МОЛИБДАТЫ

Отдельные сведения о получении молибдатов и вольфраматов щелочных металлов и РЗЭ встречались в литературе в конце прошлого и начале нынешнего века (цит. по [1]). В работе [2] впервые описаны результаты определения кристаллической структуры ряда двойных молибдатов и вольфраматов. Интенсивное исследование этих соединений началось с 60-х гг., когда была показана перспективность лазерных кристаллов $\text{CaWO}_4\text{-Nd}^{3+}$.

Впоследствии результаты исследований двойных молибдатов и вольфраматов были обобщены в обзорных статьях [3,4], монографиях [5-7], причем в последней работе дано современное кристаллохимическое описание соединений общего состава $\text{M}_m\text{Ln}_n(\text{WO}_4)_p$. Поэтому в этой главе кристаллические структуры соединений подробно не рассматриваются.

3.1. Фазовые диаграммы систем $\text{M}_2\text{WO}_4\text{-Ln}_2(\text{WO}_4)_3$

Приводимые ниже фазовые диаграммы построены в предположении о конгруэнтном характере плавления молибдатов и вольфраматов РЗЭ и квазибинарности разрезов.

Системы $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-Ln}_2(\text{WO}_4)_3$

Фазовые диаграммы систем $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ построены для $\text{Ln}=\text{La}$ [8,9], Nd [9,10], Sm [8,9], Tb [8,9], Dy [8,9], Er [11], Yb [9,12], Y [11]. На рис.3.1 представлены типичные по виду фазовые диаграммы систем $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ с $\text{Ln}=\text{La}, \text{Tb}, \text{Yb}$. Отметим, что для некоторых систем ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$) фазовые диаграммы построены в области $\text{LiLn}(\text{WO}_4)_2\text{-Ln}_2(\text{WO}_4)_3$, так как эвтектики между Li_2WO_4 и $\text{LiLn}(\text{WO}_4)_2$ в них плаваются при 730-735°C, а соединения $\text{LiLn}(\text{WO}_4)_2$ (для $\text{Ln}=\text{La}-\text{Dy}$) имеют близкие температуры плавления.

Вид фазовых диаграмм различен для трех групп РЗЭ.

1. В системах с $\text{Ln}=\text{La}-\text{Sm}$ (рис.3.1,а) образуются твердые растворы на основе соединения $\text{LiLn}(\text{WO}_4)_2$ (1:1), $\text{LiLn}_3(\text{WO}_4)_5$ (1:3) и $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ [5,13]. Характер плавления соединений стехиометрического состава 1:1 и $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln}=\text{Pr}-\text{Sm}$) конгруэнтный, твердые растворы состава 1:1 и 1:3 распадаются по перитектической реакции.

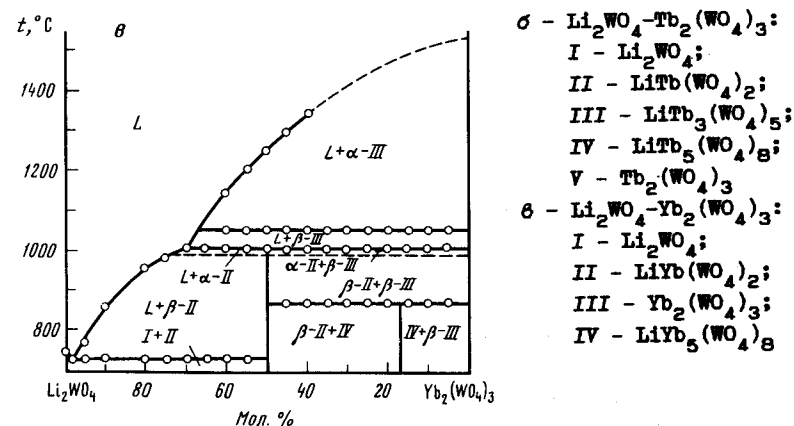
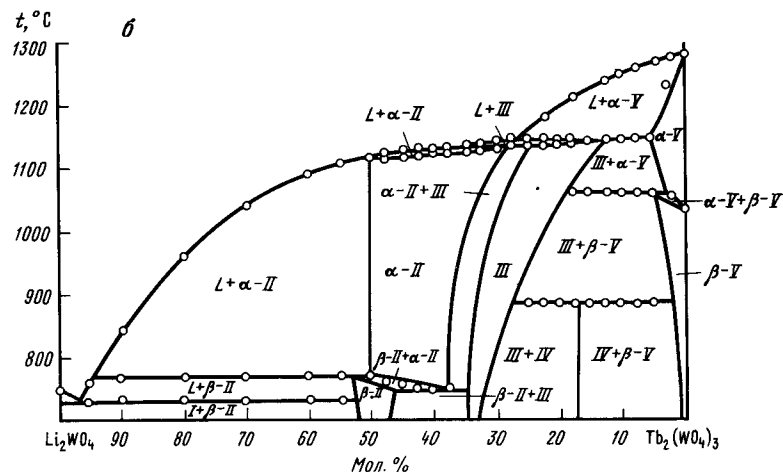
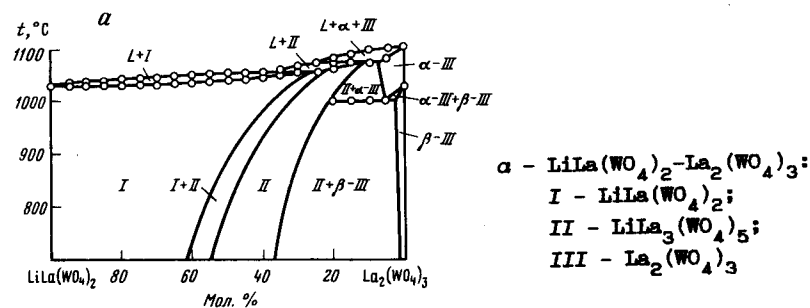


Рис.3.1. Фазовые диаграммы систем Li_2WO_4 - $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$

При повышении температуры область гомогенности твердых растворов 1:1 расширяется в сторону $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$, область однородности фазы 1:3 также существенно смещается в ту же сторону, не изменяя своей протяженности.

Ниже температуры 600-650°C у соединений 1:1 ($\text{Ln}=\text{La}-\text{Nd}$) устойчивой является триклинная модификация, которая была получена в условиях гидротермального синтеза [14,15] и при синтезе с избытком NH_4Cl [15,16]. Превращение ее в твердый раствор со структурой шеелита происходит, видимо, необратимо и поэтому на фазовой диаграмме (рис.3.1,а) не показано.

2. В системах с $\text{Ln}=\text{Eu}-\text{Dy}$ (рис.3.1,б) образуются твердые растворы с узкой областью гомогенности состава 1:1 с вольфрамитной структурой, высокотемпературные фазы 1:1 широкой протяженности (структура шеелита с неупорядоченным расположением катионов), соединения с вероятным составом 1:3 (шеелитоподобная структура с частично упорядоченным расположением катионов и катионных вакансий), низко- и высокотемпературные формы $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ [5].

В ряду $\text{Dy}-\text{Eu}$ температуры превращений твердых растворов 1:1 (тип вольфрамита \rightleftharpoons тип шеелита) понижаются и получение низкотемпературной фазы методом твердофазных реакций затруднено. Для Eu вольфрамитная фаза была получена только при синтезе под высоким давлением [17]. Твердые растворы на основе фаз 1:1 (структура шеелита), 1:3 и $\alpha\text{-Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ плавятся по перитектическим реакциям, твердые растворы фаз 1:1 (тип вольфрамита) и $\beta\text{-Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ распадаются по перитектоидным реакциям.

В системах существуют также соединения состава $\text{LiLn}_5(\text{WO}_4)_8$ (1:5), которые не имеют заметных областей гомогенности и распадаются в твердой фазе.

3. В системах с $\text{Ln}=\text{Ho}-\text{Lu}, \text{Y}$ (рис.3.1,в) образуются инконгруэнтно плавящиеся $\text{LiLn}(\text{WO}_4)_2$ и распадающиеся в твердой фазе $\text{LiLn}_5(\text{WO}_4)_8$ [12,13]. Соединения 1:1 получены в двух вольфрамитных и одной шеелитной формах.

Системы Li_2MoO_4 - $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$

Для Li_2MoO_4 - $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ описаны фазовые диаграммы с $\text{Ln}=\text{La}$ [18-21], Nd [22,23], Sm [18,19], Gd [24], Dy [19,24-26], Ho [24,25], Er [24,25], Yb [18,19], Y [24,27,28].

Фазовые соотношения подобны для двух групп систем (рис.3.2):

1. В системах с $\text{Ln}=\text{La}-\text{Tb}$ (рис.3.2,а) между $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{LiLn}(\text{MoO}_4)_2$ (обе структуры производные от шеелита) образуются промежуточные фазы. Область гомогенности последних расположена в интервале 70-90 мол.% $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$. Элементарные ячейки являются сверхструктурными по отношению к ячейке шеелита с моноклинным ис-

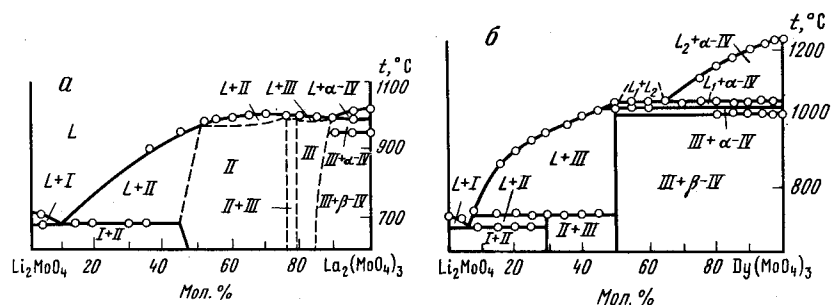


Рис.3.2. Фазовые диаграммы систем $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$
 а - $\text{Ln} = \text{La}$: I - Li_2MoO_4 ; II - $\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$; III - $\text{LiLa}_5(\text{MoO}_4)_8$; IV - $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$;
 б - $\text{Ln} = \text{Dy}$: I - Li_2MoO_4 ; II - $\text{Li}_7\text{Dy}_3(\text{MoO}_4)_8$; III - $\text{LiDy}(\text{MoO}_4)_2$; IV - $\text{Dy}_2(\text{MoO}_4)_3$

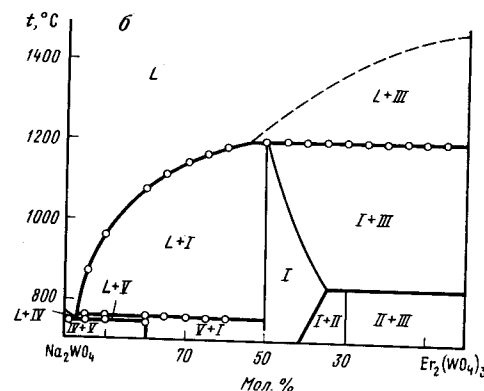
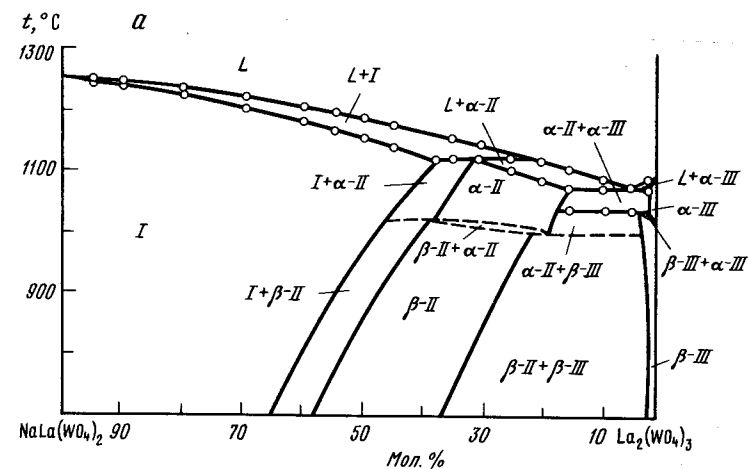
кажением. По мнению авторов работ [18,19], примерный состав фаз - $\text{LiLn}_5(\text{MoO}_4)_8$.

Область гомогенности соединений стехиометрического состава 1:1 имеет значительную протяженность, которая расширяется при повышении температуры в сторону $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$. Твердые растворы на основе соединений 1:1 и 1:5 распадаются по перитектической реакции, фазовых превращений в субсолидусной области у них не отмечалось (за исключением $\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$ [18,27]). Температуры конгруэнтного плавления $\text{LiLn}(\text{MoO}_4)_2$ и температуры перитектики для твердых растворов на их основе различаются незначительно (10-20°C), поэтому тепловые эффекты, отвечающие температурам ликвидуса и солидуса, на кривых нагревания образцов твердых растворов не разрешаются.

2. В системах с $\text{Ln}=\text{Dy-Lu}$ (рис.3.2,б) шеелитоподобных структур не обнаружено, однако наблюдали образование инконгруэнтно плавящихся соединений составов $\text{LiLn}(\text{MoO}_4)_2$ (1:1) и $\text{Li}_7\text{Ln}_3(\text{MoO}_4)_8$ (7:3), у которых не зафиксировали заметных областей гомогенности и полиморфных превращений. В системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Dy}_2(\text{MoO}_4)_3$ для составов 40-50 мол.% Li_2MoO_4 отмечена монотектика $L_2 \rightleftharpoons L_1 + \alpha\text{-Dy}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Системы $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Ln}_2(\text{WO}_4)_3$

Фазовые диаграммы построены для большинства систем $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln}=\text{La}$ [20,21], Pr [19,20], Nd [21,23], Sm [19,21,29], Eu [29], Gd [24], Tb [19,30], Dy [24,25,27,31], Ho [24,25,28,31], Er [24,25,28,31], Yb [19,30], Y [24,26,28]) и $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln}=\text{La}$ [9,32,33], Nd [6,11,12,33-35], Sm [33,36], Gd [33,36], Tb [9,32], Dy [33,36,37], Ho [33,36,37], Er [9,32,33,36,37], Yb



а - $\text{Ln} = \text{La}$: I - $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$;

II - $\text{NaLa}_3(\text{WO}_4)_5$;

III - $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$;

б - $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Er}_2(\text{WO}_4)_3$:

I - $\text{NaEr}(\text{WO}_4)_2$;

II - $\text{Na}_2\text{Er}_4(\text{WO}_4)_7$;

III - $\text{Er}_2(\text{WO}_4)_3$;

IV - $\text{Na}_3\text{Er}(\text{WO}_4)_4$;

в - $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Sc}_2(\text{WO}_4)_3$:

I - Na_2WO_4 ;

II - $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{WO}_4)_6$;

III - $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{WO}_4)_4$;

IV - $\text{NaSc}(\text{WO}_4)_2$;

V - $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$

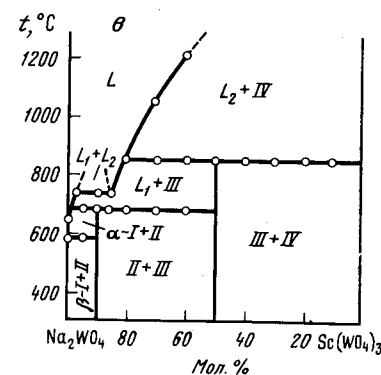


Рис.3.3. Фазовые диаграммы систем $\text{NaLn}(\text{WO}_4)_2\text{-Ln}_2(\text{WO}_4)_3$

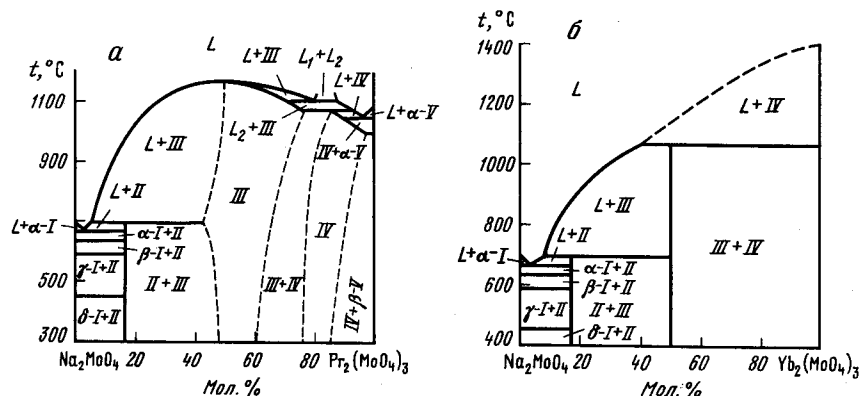


Рис.3.4. Фазовые диаграммы систем $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$
 α - $\text{Ln} = \text{Pr}$: I - Na_2MoO_4 ; II - $\text{Na}_5\text{Pr}(\text{MoO}_4)_4$; III - $\text{NaPr}(\text{MoO}_4)_2$;
 IV - $\text{NaPr}_5(\text{MoO}_4)_8$; V - $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$;
 σ - $\text{Ln} = \text{Yb}$: I - Na_2MoO_4 ; II - $\text{Na}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$; III - $\text{NaYb}(\text{MoO}_4)_2$;
 IV - $\text{Yb}_2(\text{MoO}_4)_3$

[33,36,38], Sc [39-42]), типичные из них представлены на рис.3.3 и 3.4. Фазовые соотношения во всех системах ($\text{Ln}=\text{La-Lu, Y}$) в области, богатой Na_2SO_4 , подобны. В них образуются соединения состава $\text{Na}_5\text{Ln}(\text{SO}_4)_4$ (5:1), не имеющие заметных областей гомогенности и плавящиеся инконгруэнтно. Эвтектика между Na_2SO_4 и 5:1 плавится при 670-680°C ($\Sigma=\text{Mo}$) и 685-695°C ($\Sigma=\text{W}$) и содержит 95-97,5 мол.% Na_2SO_4 .

По виду фазовых диаграмм в области 50-100 мол.% $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ их можно разделить на группы с РЭ $\text{La-Du, Ho-Lu, Y, Sc}$.

В первой группе образуются соединения $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2$ (1:1) с обширными областями гомогенности, построенные на основе структуры шеелита. Эти твердые растворы имеют значительные области однородности в сторону $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$, протяженность которых уменьшается в ряду $\text{La, Nd} \rightarrow \text{Du}$. Тип плавления соединений стехиометрического состава конгруэнтный. Промежуточные соединения в молибдатных системах имеют ориентировочный состав $\text{NaLn}_5(\text{MoO}_4)_8$ (1:5) для $\text{Ln}=\text{La-Eu}$ [30], в вольфраматных системах - $\text{NaLn}_3(\text{WO}_4)_5$ (1:3) для $\text{Ln}=\text{La-Eu}$ и $\text{Na}_2\text{Ln}_4(\text{WO}_4)_7$ (1:2) для $\text{Ln}=\text{Gd-Du}$ [32,43]. Распад твердых растворов на основе этих фаз происходит по перитектической реакции.

В системах $\text{NaLn}(\text{WO}_4)_2\text{-Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho, Er}$) соединения состава 1:2 не имеют областей гомогенности и распадаются в твердой фазе (рис.3.3,б) при температурах выше температуры фазового превращения $\beta \rightleftharpoons \alpha\text{-Ln}_2(\text{WO}_4)_3$.

В ряду $\text{Ln}=\text{La-Du}$ происходит выравнивание температур плавления

1:1 и $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ и смещение состава эвтектики от 5 до 50 мол.% 1:1. В результате этого для La она расположена между фазами 1:3 и $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$, а для Tb - между фазами 1:1 и 1:2.

Во второй группе систем ($\text{Ln}=\text{Tm-Lu}$ при $\Sigma=\text{W}$; $\text{Ln}=\text{Dy-Lu}$ при $\Sigma=\text{Mo}$) фазовые отношения упрощаются, так как между соединениями состава 1:1 и $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ промежуточных соединений не образуется. Характер плавления 1:1 инконгруэнтный.

В системах $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ (рис.3.3,б) установлено существование соединений составов $\text{Na}_9\text{Sc}(\text{SO}_4)_6$ (9:1), 5:1 и 1:1, плавящихся с разложением. В области составов 85-95 мол.% Na_2WO_4 обнаружена область расслаивания [39-41]. Соединение 5:1 при температуре ниже 620°C распадается на фазы 9:1 и 1:1.

В молибдатной системе, кроме указанных соединений, получено соединение состава $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_3$, которое существует в двух полиморфных модификациях и плавится инконгруэнтно при 750°C [42].

Системы $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$

Фазовые диаграммы систем $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ описаны для $\text{Ln}=\text{La}$ [19-21,44], Nd [22,23], Eu [19,30,44], Gd [47], Dy [19,45-47], Ho [46], Er [46], Yb [19,45], Y [28,46] и подразделяются на две группы (рис.3.5).

1. В системах с $\text{Ln}=\text{La-Eu}$ [19-21,44] образуются не имеющие заметных областей гомогенности соединения состава $\text{K}_5\text{Ln}(\text{MoO}_4)_4$ (5:1), а также твердые растворы на основе $\text{KLn}(\text{MoO}_4)_2$ (1:1), $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ и промежуточных между ними соединений ориентировочного состава $\text{KLn}_5(\text{MoO}_4)_8$ (1:5).

Авторы работ [19,44] не смогли окончательно установить вид фазовой диаграммы системы с молибдатом лантана в области 50-100 мол.% $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ и поэтому приводят два ее варианта (рис.3.5,а,б). Трудность идентификации фаз в этой части системы обусловлена тем, что низкотемпературный твердый раствор на основе β -(1:1) и молибдат лантана построены на основе структуры шеелита с близким типом сверхструктуры. Характер расположения сверхструктурных линий на рентгенограммах образцов, содержащих 50-85 мол.% $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$, практически не меняется, и эту область можно считать твердым раствором β -(1:1) (вариант 2 диаграммы). Первый вариант диаграммы предполагает наличие промежуточного соединения, подобного тому, которое установлено для систем с $\text{Ln}=\text{Nd-Eu}$. В этих системах фаза 1:5 имеет индивидуальный набор рефлексов на рентгенограммах, так как структура низкотемпературной модификации 1:1 отлична от шеелита.

Двойные молибдаты состава 1:5 и твердые растворы на основе β -(1:1) распадаются по перитектическим реакциям. Высокотемпературные фазы α -(1:1) со структурой шеелита плавятся конгруэнтно. Тем-

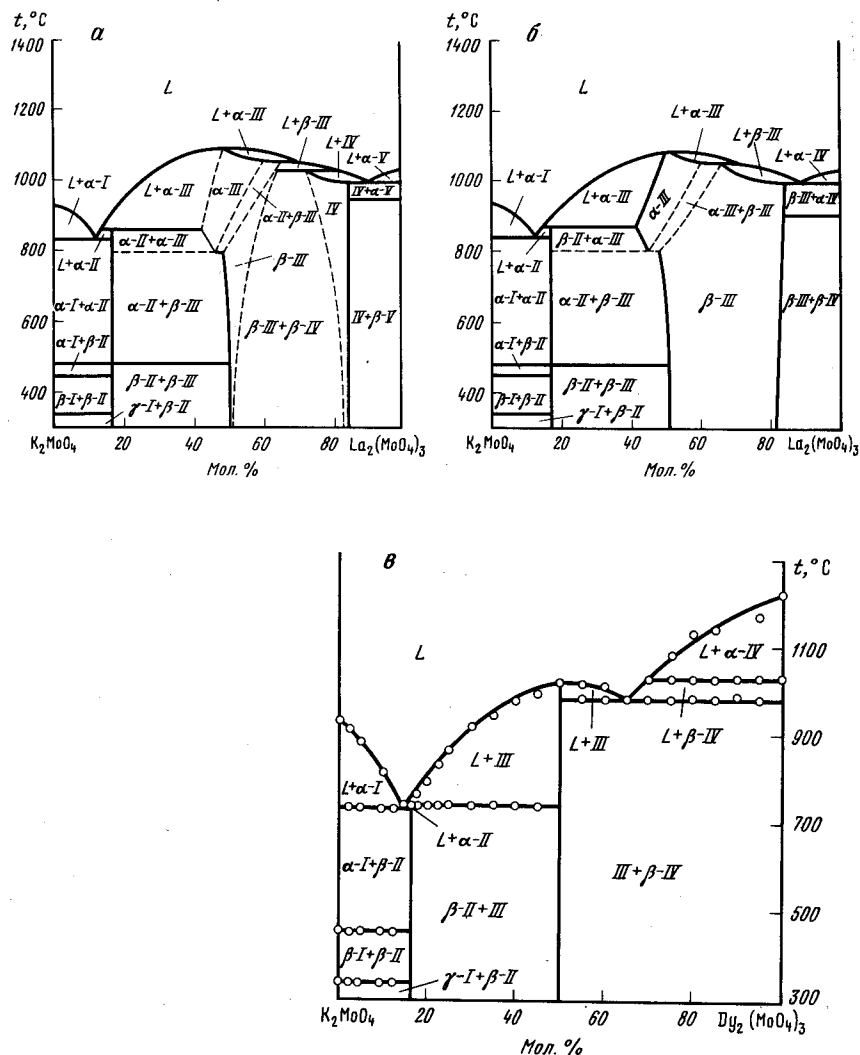


Рис.3.5. Фазовые диаграммы систем $K_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3$

а - $Ln = La$: I - K_2MoO_4 ; II - $K_5La(MoO_4)_4$; III - $KLa(MoO_4)_2$; IV - $KLa_5(MoO_4)_3$; V - $La_2(MoO_4)_3$; б, в - $Ln = La, Dy$ соответственно: I - K_2MoO_4 ; II - $K_5Ln(MoO_4)_4$; III - $KLn(MoO_4)_2$; IV - $Ln_2(MoO_4)_3$

пературы превращений твердых растворов на основе 1:1 определены с помощью рентгенофазового анализа образцов, закаленных с различных температур [44].

2. В системах с $Ln=Dy-Lu, Y$ (рис.3.5,6) образуются соединения составов 1:1 и 5:1 без заметных областей гомогенности с двумя или тремя полиморфными модификациями. Характер плавления фазы 5:1 инконгруэнтный, тип плавления соединений 1:1 меняется от конгруэнтного (Dy) к инконгруэнтному ($Er-Lu$).

Фазовая диаграмма системы $K_2MoO_4-Sc_2(MoO_4)_3$ не построена, однако в субсолидусной области идентифицировано два соединения $K_3Sc(MoO_4)_3$ (3:1) и 1:1 с инконгруэнтным характером плавления [43].

Системы $K_2WO_4-Ln_2(WO_4)_3$

Фазовые диаграммы построены для систем с $Ln=Pr$ [48], Tb [48], Nd [35], Er [35], Sc [39].

В системе $K_2WO_4-Pr_2(WO_4)_3$ имеется соединение β -(1:1) со структурой моноклинно искаженного шеелита и широкой областью гомогенности, простирающейся до 20-25 мол.% K_2WO_4 при 1050°C. Оно распадается при повышении температуры по перитектической реакции (рис. 3.6,а). Выше 900°C образуется твердый раствор α -(1:1) с неискаженной структурой шеелита, область гомогенности которого значительно уже, чем у низкотемпературной фазы.

Методом твердофазного синтеза получено соединение со структурой типа γ -(1:1), которое при температурах выше 840°C необратимо превращается в β -(1:1).

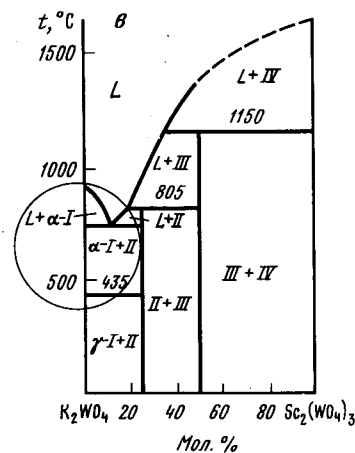
Эвтектика расположена между K_2WO_4 и β -(1:1), область расслоения жидкой фазы находится в области расплава, содержащего 50-90 мол.% $Pr_2(WO_4)_3$.

Аналогичный вид, возможно, имеет и фазовая диаграмма системы $K_2WO_4-Nd_2(WO_4)_3$.

В системе $K_2WO_4-Tb_2(WO_4)_3$ образуется соединение состава 1:1, не имеющее заметных областей гомогенности и кристаллизующееся в двух полиморфных модификациях. Калийтербиевый вольфрамат плавится конгруэнтно и образует с исходными компонентами две эвтектики (рис. 3.6,б).

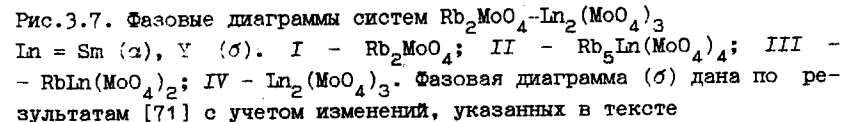
Близкий вид, видимо, имеют фазовые диаграммы систем с $Ln=Dy-Lu, Y$. Отличие их от рассмотренной состоит в том, что соединения 1:1 ($Ln=Ho-Lu, Y$) плавятся инконгруэнтно.

В системе $K_2WO_4-Sc_2(WO_4)_3$ образуются плавящиеся инконгруэнтно соединения состава 3:1 и 1:1 (рис.3.6,в) без заметных областей гомогенности.



Фазовые диаграммы построены для следующих молибдатов РЗЭ: La [19,21,49,50], Sm [19,50], Nd [22,51], Eu [30], Gd [19,44], Dy [47,52], Er [5,47], Yb [50], Y [26,47,52].

144



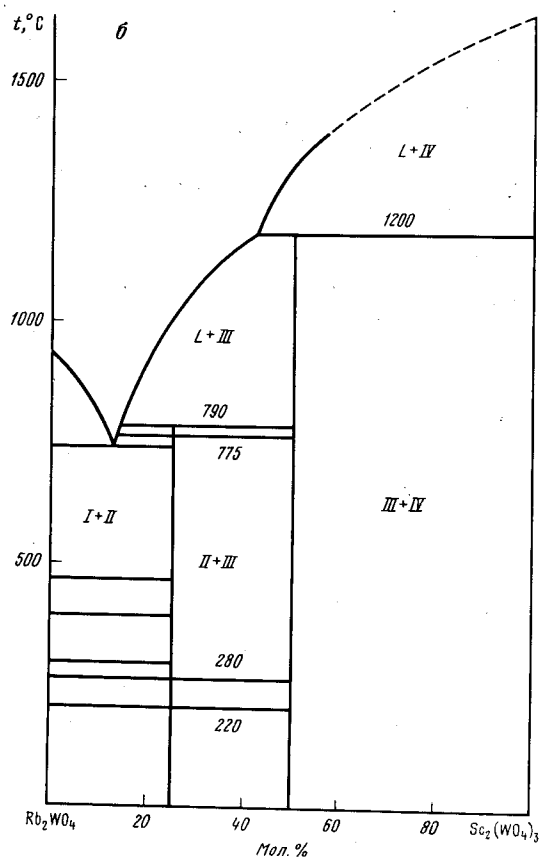
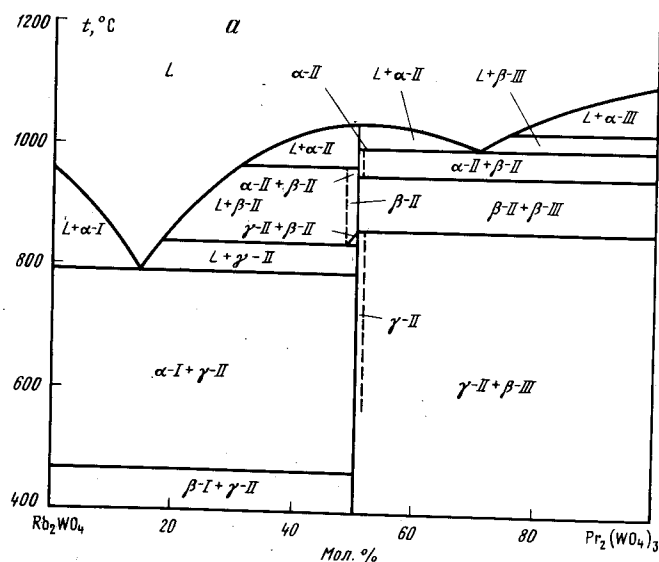


Рис.3.8. Фазовые диаграммы систем $Rb_2WO_4-In_2(WO_4)_3$
 $\alpha - In = Pr$:
 I - Rb_2WO_4 ;
 II - $RbPr(WO_4)_2$;
 III - $Pr_2(WO_4)_3$;
 $\sigma - In = Sc$:
 I - Rb_2WO_4 ;
 II - $Rb_3Sc(WO_4)_3$;
 III - $RbSc(WO_4)_2$;
 IV - $Sc_2(WO_4)_3$

плавления соединений состава 1:1 при $In=La-Tb$ конгруэнтный, при $In=Dy-Lu$ инконгруэнтный; молибдаты 5:1 плавятся инконгруэнтно при $In=La-Tb$ и распадаются в твердой фазе для других РЗЭ.

В системе с молибдатом диспрозия на кривой ликвидуса в области составов 40-65 мол.% $Du_2(MoO_4)_3$ фиксируется горизонтальный участок, что, вероятно, указывает на распад расплава на два жидких слоя.

При изучении системы $Rb_2MoO_4-Du_2(MoO_4)_3$ на кривых нагревания образцов, содержащих 60-75 мол.% молибдата рубидия, кроме тепловых эффектов, соответствующих плавлению эвтектики (725°C), обнаружены тепловые эффекты при 770°C. Рентгенограммы образцов, закаленных с 750 и 800°C, идентичны. Авторы работы [45] считают, что эти эффекты обусловлены разрушением ассоциатов, образующихся в расплаве вследствие высокой вязкости.

На рис.3.7,б показана фазовая диаграмма системы $Rb_2MoO_4-Y_2(MoO_4)_3$, построенная с использованием экспериментальных данных [26] по тепловым эффектам на кривых ДТА и следующих внесенных нами корректив: а) состав соединения с большим количеством молибдата рубидия соответствует формуле $Rb_5Y(MoO_4)_4$ (5:1); б) эффекты при 660°C отвечают распаду твердой фазы 5:1, эффекты при 820°C у образцов состава 55-75 мол.% Rb_2MoO_4 имеют ту же природу, что и эффекты при 770°C в системе с Du .

Системы $Rb_2WO_4-In_2(WO_4)_3$

Фазовые диаграммы построены для систем с $In=Pr$ и Er [49], Nd [53] (рис.3.8).

В системе $Rb_2WO_4-La_2(WO_4)_3$ получены соединения состава $Rb_5La(WO_4)_4$ (5:1) и $RbLa(WO_4)_2$ (1:1) [54].

В системе $Rb_2WO_4-Pr_2(WO_4)_3$ (рис.3.8,а) образуются три типа твердых растворов незначительной протяженности на основе 1:1. Низкотемпературный твердый раствор γ -(1:1) распадается в твердой фазе, среднетемпературный β -(1:1) - по перитектической реакции, высокотемпературный α -(1:1) плавится конгруэнтно.

Подобный вид, видимо, имеют и фазовые диаграммы систем с $In=Nd-Du$.

В системах $Rb_2WO_4-In_2(WO_4)_3$ ($In=Er-Lu$) получены соединения состава 1:1, которые не имеют заметных областей гомогенности, кристаллизуются в трех полиморфных модификациях, плавятся инконгруэнтно и образуют эвтектики.

В системе $Rb_2WO_4-Sc_2(WO_4)_3$ (рис.3.8,б) имеются соединения состава $Rb_3Sc(WO_4)_3$ (3:1) и 1:1 с инконгруэнтным типом плавления. Эвтектика расположена между вольфрамом рубидия и соединением состава 3:1 [39].

Системы $\text{Cs}_2\text{WO}_4\text{-Ln}_2(\text{WO}_4)_3$

Фазовые диаграммы систем построены для $\text{Ln}=\text{La}$ [55,56], Pr [49, 57], Nd [53], Tb [49,57], Er [49,53], Sc [39,42] (рис.3.9, 3.10).

В этих системах образуются соединения состава $\text{CsLn}(\text{WO}_4)_2$ (1:1) без заметных областей гомогенности с конгруэнтным ($\text{Ln}=\text{Pr-Dy}$) и инконгруэнтным ($\text{Ln}=\text{Er-Lu}$) типом плавления. В зависимости от температуры цезийлантановые вольфраматы могут кристаллизоваться в двух или трех структурных типах.

Вид фазовой диаграммы системы $\text{Cs}_2\text{WO}_4\text{-Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ дискутируется. Спорным, например, является характер плавления соединения 1:1. По данным авторов [49,57], это соединение плавится без разложения, по данным [55] - инконгруэнтно. В области составов 50-30 мол.% Cs_2WO_4 температуры плавления образцов, по мнению авторов работы [55], постоянны, что указывает на наличие монотектики. Авторы работы [56] считают, что система не является квазибинарным разрезом тройной системы $\text{Cs}_2\text{WO}_4\text{-La}_2(\text{WO}_4)_3\text{-WO}_3$ и пересекает области кристаллизации соединений $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ и WO_3 .

На рис.3.10 приведены фазовые диаграммы системы $\text{Cs}_2\text{WO}_4\text{-La}_2(\text{WO}_4)_3$ по данным авторов [55,56].

В других изученных системах $\text{Cs}_2\text{WO}_4\text{-Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln}=\text{Pr,Nd,Tb,Er}$) (рис.3.9,а) не получены фазы WO_3 , $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$. Присутствие их (рис.3.10,б) может быть объяснено следующими причинами: а) разрез $\text{Cs}_2\text{WO}_4\text{-La}_2(\text{WO}_4)_3$ не является квазибинарным; б) при твердофазном синтезе не было достигнуто равновесие образцов; в) нарушена стехиометрия образцов, например, при взвешивании оксида лантана ввиду его сильной гигроскопичности.

В системе $\text{Cs}_2\text{WO}_4\text{-Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ (рис.3.9,б) обнаружены соединения составов $\text{Cs}_3\text{Sc}(\text{WO}_4)_3$ (3:1) и 1:1, которые плавятся с разложением; у соединения состава 3:1 установлен полиморфизм [39,42].

Системы $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$

Фазовые диаграммы систем построены для $\text{Ln}=\text{La}$ [19,21], Nd [22, 23], Sm [19], Gd [19,47,52], Dy [47], Er [47,52], Y [26,47,52] и Yb [19].

В системе $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-La}_2(\text{MoO}_4)_3$ (рис.3.11,а) получены соединения составов $\text{Cs}_3\text{La}(\text{MoO}_4)_3$ (3:1) и $\text{CsLa}(\text{MoO}_4)_2$ (1:1). Двойной молибдат 1:1 имеет две модификации и плавится конгруэнтно, фаза 3:1 распадается в твердой фазе. Некоторая область гомогенности (около 5 мол.%) отмечена для твердого раствора на основе молибдата лантана.

Аналогичные фазовые отношения существуют и в системах с $\text{Ln}=\text{Pr,Nd}$ [19].

В системе $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ получены конгруэнтно плавящиеся

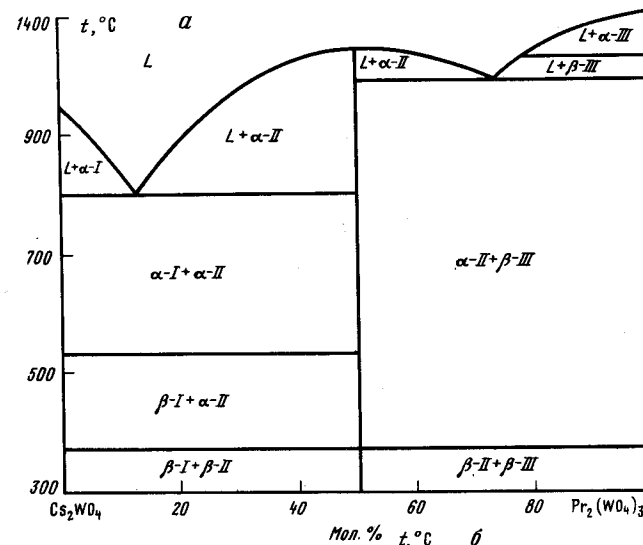


Рис.3.9. Фазовые диаграммы систем $\text{Cs}_2\text{WO}_4\text{-Ln}_2(\text{WO}_4)_3$
 а - $\text{Ln} = \text{Pr}$: I - Cs_2WO_4 ;
 II - $\text{CsPr}(\text{WO}_4)_2$; III - $\text{Pr}_2(\text{WO}_4)_3$;
 б - $\text{Ln} = \text{Sc}$: I - Cs_2WO_4 ;
 II - $\text{Cs}_3\text{Sc}(\text{WO}_4)_3$;
 III - $\text{CsSc}(\text{WO}_4)_2$;
 IV - $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$

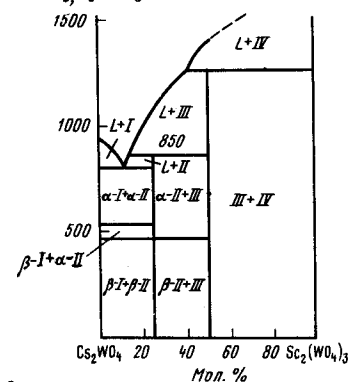
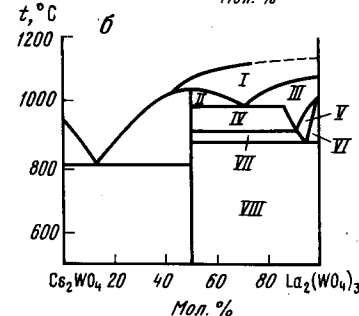
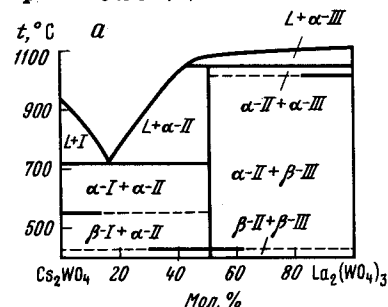


Рис.3.10. Фазовая диаграмма системы $\text{Cs}_2\text{WO}_4\text{-La}_2(\text{WO}_4)_3$ по данным работ [43] (а) и [44] (б)



а: I - Cs_2WO_4 ; II - $\text{CsLa}(\text{WO}_4)_2$; III - $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$;
 б: I - $L + \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$; II - $L + \text{CsLa}(\text{WO}_4)_2 + \text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$; III - $L + \alpha\text{-La}_2(\text{WO}_4)_3$; IV - $L + \text{CsLa}(\text{WO}_4)_2 + \alpha\text{-La}_2(\text{WO}_4)_3$; V - $L + \alpha\text{-La}_2(\text{WO}_4)_3$; VI - $L + \alpha\text{-La}_2(\text{WO}_4)_3 + \text{WO}_3$; VII - $L + \text{CsLa}(\text{WO}_4)_2 + \alpha\text{-La}_2(\text{WO}_4)_3$; VIII - $\beta\text{-La}_2(\text{WO}_4)_3 + \text{WO}_3$

В системе $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-Yb}_2(\text{MoO}_4)_3$ получены двойные молибдаты 1:1 и 7:3 ($\text{Cs}_7\text{Yb}_3(\text{MoO}_4)_8$). Отмечена [19] большая скорость распада соединения 7:3 при температурах ниже 900°C . Характер плавления соединений 1:1 и 7:3 инконгруэнтный, заметных областей гомогенности у них не обнаружено (рис.3.11).

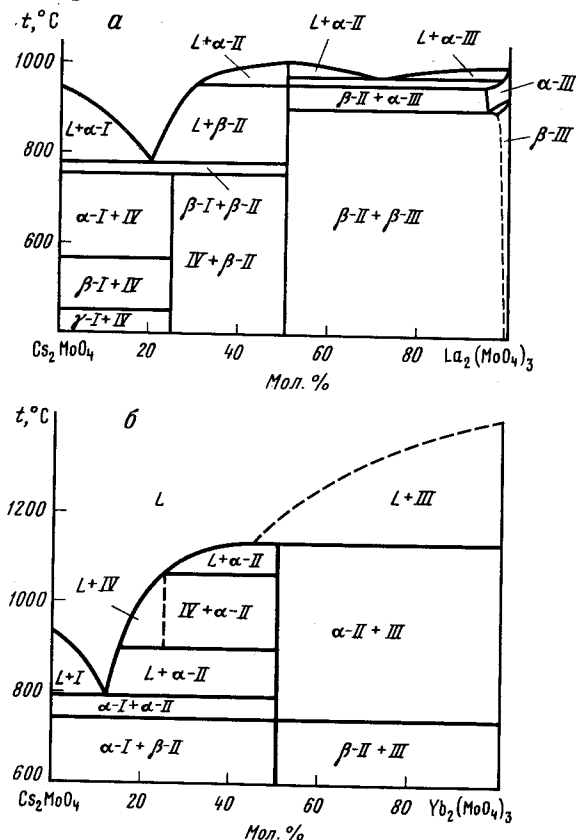


Рис.3.11. Фазовые диаграммы систем Cs_2MoO_4 - $Ln_2(MoO_4)_3$
 α - $Ln = La$: I - Cs_2MoO_4 ; II - $CsLa(MoO_4)_2$; III - $La_2(MoO_4)_3$;
 IV - $Cs_3La(MoO_4)_3$;
 σ - $Ln = Yb$: I - Cs_2MoO_4 ; II - $Cs_7Yb_3(MoO_4)_8$; III - $CsYb(MoO_4)_2$;
 IV - $Yb_2(MoO_4)_3$

В табл.3.5 представлены параметры элементарных ячеек всех поли-

Таблица 3.1

Полиморфизм соединений состава $M\text{Ln}(\text{SO}_4)_2$ при $P=1$ атм

M	9	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	So
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Li	W	1	1	1	1	1	1	1*	1*	1*	1	1	1	1	1	1	19
		4	4	4	4			5*	6*	6*	6	6	6	6	6	6	
								5*	5*	5	5	5	5	5	5	5	
Mo		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
		3															
Na	W	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	5
Mo		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
K	W	1*	1*	1*	1*	1*	1	16	16	16	16	16	16	11	11	16	
		2*	2*	2*	2*	2*	16	17	17	17	17	17	17	17	17	17	
							15	15	15								
K	Mo	1*	1*	1*	1*	1	12	12	14	14	14	14	14	11	11	14	11
		2*	2*	2*	2*	12	13	13	13								
						12											
Rb	W	7	7	7	7	16	16	16	16	16	16	16	11	11	11	16	11
		17	17	14	14	17	17	17	17	17	17	18	16	16	16		
		17	17									17	18	18	18		
												17					
Mo		7	7	7	7	7			9	9	11	11	11	11	11	9	11
		14	14	14	14	14	14	14	14	14	9	9	9	9	14		
									14								
Cs	W	7	7	9	9	9	9	9	10	10	11	11	11	11	11	10	
		8	8	8	8	8	8	8	9	9	10	x	x	x	9	11	
									9	10	10	10					
Mo		7	7	9	9	9	9	9	9	11	11	11	11	11	11	11	
										9	9	9	9	9	9		
Cu	W	4	4	4	4	4	4	4	4	6	6	6	6	6	6	6	19

Таблица 3.1 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Ag	W	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	5
		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2					2	
				15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
Mo		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
Tl	Mo	1	7	7	7	7	7	7	7	7	7	14	11	11	11	14	
		2	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	9	9	9	9	
												"X"	"X"	"X"	"X"	"X"	

Примечание.

Обозначение структурных типов:

1 - шеелит; 2 - искаженный шеелит; 3 - $\beta\text{-LiLa}(\text{MoO}_4)_2$; 4 - $\beta\text{-LiPr}(\text{WO}_4)_2$; 5 - $\gamma\text{-LiEr}(\text{WO}_4)_2$; 6 - $\beta\text{-LiYb}(\text{WO}_4)_2$; 7 - $\alpha\text{-RbPr}(\text{MoO}_4)_2$; 8 - $\beta\text{-CsPr}(\text{WO}_4)_2$; 9 - $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$; 10 - $\gamma\text{-CsYb}(\text{WO}_4)_2$; 11 - $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$; 12 - $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$; 13 - $\beta\text{-KLu}(\text{MoO}_4)_2$; 14 - $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$; 15 - $\gamma\text{-Knd}(\text{WO}_4)_2$; 16 - $\beta\text{-RbDy}(\text{WO}_4)_2$; 17 - $\beta\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$; 18 - $\beta\text{-CsPr}(\text{MoO}_4)_2$; 19 - $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$. "X" - неизвестные структуры.

* (соединение имеет протяженную область гомогенности).

Таблица 3.2

Полиморфизм $M\text{Ln}(\text{SO}_4)_2$ при давлении $4 \cdot 10^4$ атм и температуре 800°C

Соединение	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$\text{LiLn}(\text{MoO}_4)_2$	5	5	5	5	5	5	"X"	"X"	"X"	"X"	"X"	"X"	"X"
$\text{LiLn}(\text{WO}_4)_2$	3	3	3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
$\text{NaLn}(\text{MoO}_4)_2$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$\text{NaLn}(\text{WO}_4)_2$	1	1	"X"	"X"	"X"	"X"	"X"	"X"	"X"	"Y"	"Y"	"Y"	"Y"
$\text{KLn}(\text{MoO}_4)_2$	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
$\text{KLn}(\text{WO}_4)_2$	6	6	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
$\text{RbLn}(\text{MoO}_4)_2$	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
$\text{RbLn}(\text{WO}_4)_2$	6	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
$\text{CsLn}(\text{MoO}_4)_2$	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
$\text{CsLn}(\text{WO}_4)_2$	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

Примечание. Обозначение структурных типов: 1 - шеелит; 2 - $\gamma\text{-LiEr}(\text{WO}_4)_2$; 3 - $\beta\text{-LiPr}(\text{WO}_4)_2$; 4 - $\beta\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$; 5 - производный от структуры вольфрамит; 6 - $\gamma\text{-Knd}(\text{WO}_4)_2$; "X", "Y" - неизвестные структуры.

Таблица 3.3

Библиография по определению кристаллических структур
двойных молибдатов и вольфраматов

Соединение	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Dy	Er	Lu	Y
$\text{LiLn}(\text{MoO}_4)_2$	[26]	[62]								[68]
	[69]	[101]								
$\text{LiLn}(\text{WO}_4)_2$			[66]					[13,63]		
$\text{NaLn}(\text{MoO}_4)_2$	[73]	[101]								
$\text{KLn}(\text{MoO}_4)_2$		[101]				[86]	[87]			[94]
				[89]						[82]
$\text{KLn}(\text{WO}_4)_2$				[90]						[94]
				[119]						[95]
$\text{RbLn}(\text{MoO}_4)_2$	[104]	[105]								
$\text{RbLn}(\text{WO}_4)_2$	[108]						[111]			
$\text{CsLn}(\text{MoO}_4)_2$		[106]								

Таблица 3.4

Изменение формульных объемов при структурных переходах под
высоким давлением некоторых двойных молибдатов и вольфраматов

Исходная структура	Структура P-фазы	$\Delta(V/Z)$, %
CaWO_4	$\beta\text{-LiPr}(\text{WO}_4)_2$	2
	$\gamma\text{-LiEr}(\text{WO}_4)_2$	6-7
	$\gamma\text{-Knd}(\text{WO}_4)_2$	4-5
	$\beta\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$	5-8
$\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$	$\beta\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$	13-18
$\beta\text{-RbDy}(\text{WO}_4)_2$	$\beta\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$	8-12
$\alpha\text{-RbPr}(\text{MoO}_4)_2$	$\beta\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$	12-15
$\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$	$\beta\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$	32-36
$\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$	$\beta\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$	14-15
$\beta\text{-CsPr}(\text{WO}_4)_2$	$\beta\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$	5-6

морфных модификаций соединений, а на рис.3.12 - области существования различных фаз в ряду РЗЭ для каждого щелочного элемента.

Кристаллохимический анализ двойных молибдатов и вольфраматов позволяет сделать следующие выводы.

1. Явление полиморфизма широко развито среди двойных молибдатов и вольфраматов щелочных металлов и РЗЭ состава $\text{MLn}(\text{SO}_4)_2$. Основными структурными особенностями полиморфизма являются: а) смена типа катионного остова; б) смена типа чередования разных сортов катионов по узлам остова; в) изменение характера координации катионов

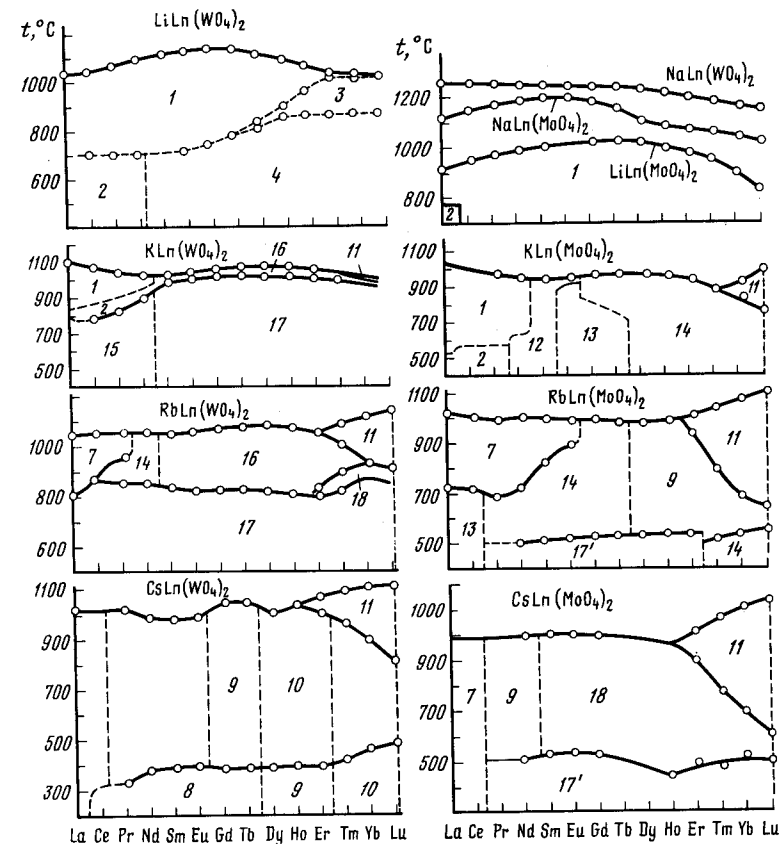


Рис.3.12. Диаграммы изменения температур плавления и фазовых превращений $\text{MLn}(\text{SO}_4)_2$ в ряду РЗЭ
Обозначения см. в табл.3.3

анионами; г) подвижки атомов и комплексных группировок, обеспечивающих оптимальность распределения межатомных расстояний при данных температурах.

2. В ряду соединений Li-K-Cs наибольшее количество индивидуальных фаз образуется в случае К, так как структуры соединений калия объединяют в себе черты катионных остовов двух видов: характерных для соединений с малыми по размеру щелочными катионами Li и Na (флюоритоподобный F-остов) и крупными Rb и Cs (J-остов). При этом образуется и новый вид остова со смешанными сетками 3^34^2 (семейство $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$). Структурные типы двойных молибдатов и вольфраматов имеют множество представителей (исключением является $\beta\text{-LiLa}(\text{MoO}_4)_2$).

Таблица 3.5

Параметры элементарных ячеек $\text{MIn}(\text{WO}_4)_2$

In	Фаза	a, Å	b, Å	c, Å	Угол, ° град	$\Delta t_{\text{сущ.}}$ °C	Литера- тура
1	2	3	4	5	6	7	8

I. Соединения состава $\text{LiIn}(\text{WO}_4)_2$ 1. Структурный тип шеелита (пр.гр. $I4_1/a$; $Z=2$)

La	-	5,323		11,552		<1030	[18]
Ce	α	5,298		11,474		720-1030	[18]
Pr	α	5,276		11,431		700-1070	[18]
Nd	α	5,260		11,398		650-1085	[18]
Sm	-	5,226		11,321		<1095	[18]
Eu	α	5,215		11,287		720-1105	[18]
Gd	α	5,206		11,267		745-1115	[18]
Tb	α	5,180		11,202		770-1120	[18]
Dy	α	5,171		11,187		835-1120	[18]
Ho	α	5,163		11,163		880-1080	[18]
Er	α	5,149		11,122		940-1070	[18]
Tm	α	5,133		11,094		975-1030	[18]
Yb	α	5,126		11,071		1000-1020	[18]
Lu	α	5,120		11,061		995-1015	[18]

2. Структурный тип $\beta\text{-LiPr}(\text{WO}_4)_2$ (пр.гр. $P1$)

La	P	7,541	8,138	7,134	114,67(α) 115,30(β) 56,15(γ)	<700	[17]
Pr	$\beta(P)$	7,470	8,029	7,091	114,65(α) 115,33(β) 56,42(γ)	<700	[17]
Nd	$\beta(P)$	7,381	7,990	7,081	114,65(α) 115,03(β) 56,92(γ)	<665	[17]
Ce	$\beta(P)$	7,482	8,001	7,102	114,66(α) 115,33(β) 56,30(γ)	<720	[17]

Таблица 3.5 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
---	---	---	---	---	---	---	---

3. Структурный тип $\gamma\text{-LiEr}(\text{WO}_4)_2$ (пр.гр. $P2/c$; $Z=2$)

Sm	P	9,845	5,657	5,137	93,70	закалка с $P=4 \cdot 10^4$ атм $t=600^\circ\text{C}$	[17]
Eu	β	9,836	5,652	5,132	93,60	<710	[16]
Gd	β	9,830	5,644	5,121	93,75	<745	[16]
Tb	γ	9,804	5,608	5,115	93,80	<770	[16]
Dy	γ	9,789	5,589	5,098	93,64	<770	[16]
Ho	γ	9,784	5,572	5,091	93,60	<800	[16]
Er	γ	9,780	5,570	5,082	93,55	<860	[16]
Tm	γ	9,748	5,555	5,077	93,50	<860	[16]
Yb	γ	9,764	5,552	5,063	93,55	<855	[16]
Lu	γ	9,737	5,540	5,046	93,50	<840	[16]
Y	γ	9,775	5,574	5,093	93,55	<910	[16]

4. Структурный тип $\beta\text{-LiYb}(\text{WO}_4)_2$ (пр.гр. $P2/n$; $Z=2$)

Tb	β	10,03	5,803	5,038	94,65	770-775	[16]
Dy	β	9,989	5,792	5,030	94,30	770-835	[16]
Ho	β	9,977	5,784	5,019	94,30	800-880	[16]
Er	β	9,961	5,779	5,005	94,15	860-940	[16]
Tm	β	9,932	5,774	5,010	94,00	860-975	[16]
Yb	β	9,874	5,779	5,009	93,65	885-1000	[16]
Lu	β	9,857	5,781	4,999	93,50	840-995	[16]
Y	β	10,004	5,795	5,002	94,24	910-1070	[16]

II. Соединения состава $\text{LiIn}(\text{MoO}_4)_2$

Структурный тип шеелита

La	α	5,331		11,651		730-930	[18]
Pr		5,273		11,514		<975	[18]
Nd		5,252		11,455		<1010	[18]
Sm		5,218		11,374		<1020	[18]
Eu		5,203		11,337		<1025	[18]
Gd		5,198		11,320		<1035	[18]
Tb		5,169		11,253		<1020	[18]
Dy		5,158		11,215		<1010	[18]
Ho		5,152		11,195		<1005	[18]
Er		5,134		11,158		<990	[18]

Т а б л и ц а 3.5 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
Tm	5,119	11,124		<950		[18]	
Yb	5,111	11,100		<900		[18]	
Lu	5,103	11,075		<835		[18]	
III. Соединения состава $\text{NaLn}(\text{WO}_4)_2$							
Структурный тип шеелита							
La	5,359	11,670		<1250		[18]	
Pr	5,313	11,542		<1250		[18]	
Nd	5,296	11,505		<1255		[18]	
Sm	5,269	11,432		<1250		[18]	
Eu	5,256	11,410		<1250		[18]	
Gd	5,249	11,385		<1255		[18]	
Tb	5,226	11,330		<1250		[18]	
Dy	5,218	11,305		<1230		[18]	
Ho	5,211	11,285		<1215		[18]	
Er	5,199	11,255		<1200		[18]	
Tm	5,187	11,220		<1170		[18]	
Yb	5,179	11,209		<1160		[18]	
Lu	5,173	11,189		<1135		[18]	
IV. Соединения состава $\text{NaLn}(\text{MoO}_4)_2$							
Структурный тип шеелита							
La	5,342	11,736		<1130		[18]	
Pr	5,297	11,607		<1160		[18]	
Nd	5,284	11,571		<1175		[18]	
Sm	5,258	11,502		<1160		[18]	
Eu	5,248	11,468		<1180		[18]	
Gd	5,239	11,445		<1185		[18]	
Tb	5,217	11,391		<1150		[18]	
Dy	5,207	11,369		<1120		[18]	
Ho	5,201	11,345		<1110		[18]	
Er	5,187	11,317		<1110		[18]	
Tm	5,174	11,282		<1090		[18]	
Yb	5,168	11,266		<1070		[18]	
Lu	5,160	11,248		<1045		[18]	

Т а б л и ц а 3.5 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
V. Соединения состава $\text{KLn}(\text{WO}_4)_2$							
1. Структурный тип шеелита (пр.гр. $I4_1/a$; $Z=2$)							
La	α	5,450	12,10		740-1110		[91]
Ce	α	5,368	11,939		740-1060		[80]
Pr	α	5,404	11,97		900-1070		[91]
Nd	α	5,384	11,92		870-1065		[91]
Sm	α^{*2}	5,365	11,84				[80]
Eu	α^{*2}	5,344	11,80				[81]
2. Структурный тип искаженного шеелита (пр.гр. $P2_1/n$; $Z=10$)							
La	β	12,185	12,137	12,185	90,00	<740	[91]
Ce	β	12,11	12,10	12,14	90,62	<740	[80]
Pr	β	12,08	12,03	12,12	90,50	840-900	[48]
Nd	β	12,054	11,934	12,054	90,00	815-870	[91]
Sm	β	11,95	11,91	11,98	90,33	1010-1060	[80]
3. Структурный тип $\beta\text{-RbDy}(\text{WO}_4)_2$ (пр.гр. $P2_1/c$; $Z=8$)							
Eu	α	17,47	10,40	7,822	94,9	1010-1065	[80,93]
Gd	α	17,47	10,38	7,824	95,23	1005-1075	[48,93]
Tb	α	17,40	10,331	7,81	95,18	1025-1075	[48,93]
Dy	α	17,369	10,305	7,797	95,12	1025-1075	[48,93]
Ho	α	17,41	10,27	7,785	94,67	1025-1070	[80,93]
Er	α	17,36	10,222	7,761	94,80	1025-1070	[80,93]
Tm	α	17,33	10,209	7,755	94,85	1030-1055	[80,93]
Yb	β	17,334	10,166	7,772	95,00	1030-1045	[80,93]
Y	α	17,37	10,258	7,772	94,98	1010-1050	[80,93,15]
4. Структурный тип $\gamma\text{-KNd}(\text{WO}_4)_2$ (пр.гр. $C2/m$)* ³							
La	P	10,29	10,91	8,441	133,6		[83]
Pr	P	10,19	10,83	8,377	133,5		[83]
Nd	P	10,17	10,76	8,366	133,6		[83]
Sm	P	10,12	10,77	8,351	133,5		[83]
Eu	P	10,09	10,75	8,341	133,4		[83]
5. Структурный тип $\beta\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$ (пр.гр. $C2/c$; $Z=4$)							
Nd* ³	P	10,77	10,48	7,625	130,40		[83]
Sm	β	10,76	10,42	7,968	131,48	<1010	[81,83]
Eu	β	10,70	10,47	7,609	130,72	<1010	[80]

Т а б л и ц а 3.5 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
Gd	β	10,68	10,44	7,602	130,78	<1005	[80]
Tb	β	10,66	10,42	7,568	130,66	<1025	[80]
Dy	β	10,66	10,38	7,577	130,80	<1025	[80]
Ho	β	10,63	10,34	7,553	130,75	<1025	[80]
Er	β	10,62	10,32	7,542	130,67	<1025	[80]
Tm	β	10,60	10,29	7,510	130,70	<1030	[80]
Yb	β	10,60	10,27	7,505	130,75	<1030	[80]
Lu	β	10,60	10,24	7,500	130,70	<1020	[80]
Y	β	10,64	10,35	7,540	130,50	<1010	[80]

VI. Соединения состава $KLn(MoO_4)_2$

1. Структурный тип шеелита

La	α	5,440	12,16	800-1080	[78]
Pr	α	5,420	12,06	810-1080	[78]
Nd	α	5,387	11,97	960-1050	[78]

2. Структурный тип искаженного шеелита

La	β	12,12	12,22	12,20	90,10	<800	[79]
Pr	β	12,00	12,08	12,03	90,08	685-810	[78]
Nd	β	11,96	12,03	11,98	90,08	795-960	[78]

3. Структурный тип $KSm(MoO_4)_2$ (пр.гр. $P2_1/n$; $Z=14$)

Nd	γ	12,19	11,93	17,04	96,08	795	[86]
Sm		12,16	11,77	16,95	95,36	980	[86]
Eu	α	12,16	11,72	16,90	95,46	960-990	[86]

4. Структурный тип β - $KEu(MoO_4)_2$ (пр.гр. $P\bar{1}$; $Z=4$)

Eu	β	12,82	11,21	10,59	90,91(α)	<960	[87]
					90,10(β)		
					113,94(γ)		
Gd	β	12,78	11,19	10,56	91,12(α)	<880	[87]
					89,97(β)		
					113,93(γ)		
Tb	β	12,73	11,19	10,53	91,16(α)	<800	[87]
					89,90(β)		
					113,93(γ)		

Т а б л и ц а 3.5 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
5. Структурный тип $KY(MoO_4)_2$ (пр.гр. $P6_3/m$; $Z=4$)							
Gd	α	5,123	18,16	8,062		880-970	[79]
Tb	α	5,095	18,14	8,014		800-1025	[78]
Dy		5,084	18,18	7,970		<1010	[78]
Ho		5,078	18,22	7,948		<965	[78]
Er		5,063	18,25	7,915		<955	[78]
Tm		5,047	18,28	7,892		<935	[78]
Yb	β	5,039	18,29	7,858		<900	[78]
Lu	β	5,035	18,33	7,851		<825	[78]

6. Структурный тип $KAl(MoO_4)_2$ (пр.гр. $P\bar{3}m1$; $Z=1$)

Yb	α	5,881	7,361	900-1000	[107]
Lu	α	5,877	7,329	825-1030	[107]
Sc		5,774	7,219		[107]

7. Структурный тип β - $KY(WO_4)_2$ (пр.гр. $C2/c$; $Z=4$)*³

La	P	10,84	10,48	8,058	131,52		[79]
Pr	P	10,76	10,42	7,968	131,48		[79]
Nd	P	10,74	10,39	7,937	131,42		[79]
Sm	P	10,71	10,34	7,876	131,40		[79]
Eu	P	10,69	10,32	7,859	131,40		[79]
Gd	P	10,65	10,31	7,844	131,40		[79]
Tb	P	10,63	10,27	7,808	131,32		[79]
Dy	P	10,59	10,25	7,760	131,30		[79]
Ho	P	10,58	10,22	7,746	131,24		[79]
Y	P	10,58	10,22	7,742	131,20		[79]
Er	P	10,57	10,20	7,720	131,15		[79]
Tm	P	10,56	10,17	7,699	131,12		[98]
Yb	P	10,55	10,15	7,687	131,20		[98]
Lu	P	10,54	10,14	7,653	131,03		[98]

VII. Соединения состава $RbLn(WO_4)_2$ 1. Структурный тип α - $RbPr(MoO_4)_2$ (пр.гр. $P6_3/m$; $Z=2$)

La	α	6,364	9,714	800-1050	[49]
Pr	α	6,321	9,612		[49]

Таблица 3.5 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
2. Структурный тип $\beta\text{-K}(\text{WO}_4)_2$ (пр.гр. $C2/c$; $Z=4$)							
La	β	10,950	10,752	7,736	130,60	<800	[112]
Pr	γ	10,805	10,680	7,676	130,50	<850	[112]
Nd	γ	10,798	10,642	7,656	130,52	<850	[112]
Sm	β	10,771	10,573	7,634	130,63	<852	[112]
Eu	β	10,738	10,535	7,624	130,48	<820	[112]
Gd	β	10,709	10,514	7,615	130,40	<820	[112]
Tb	β	10,690	10,478	7,598	130,43	<820	[112]
Dy	β	10,662	10,458	7,561	130,40	<800	[112]
Ho	β	10,652	10,447	7,541	130,40	<800	[112]
Er	γ	10,641	10,403	7,537	130,53	<780	[112]
Tm	δ	10,637	10,372	7,538	130,55	<820	[112]
Yb ^{*3}	P	10,637	10,358	7,535	130,48		[113]
Lu ^{*3}	P	10,635	10,325	7,528	130,50		[113]
Y ^{*3}	P	10,638	10,417	7,548	130,40		[113]
3. Структурный тип $\text{K}(\text{MoO}_4)_2$ (пр.гр. $Pbcn$; $Z=4$)							
Pr	β	5,249	18,74	8,221		850-960	[116]
Nd	β	5,232	18,82	8,179		850-1040	[116]
4. Структурный тип $\beta\text{-RbDy}(\text{WO}_4)_2$ (пр.гр. $P2_1/c$; $Z=8$)							
Sm	α	18,06	10,48	7,884	94,72	850-1050	[112]
Eu	α	18,03	10,46	7,871	94,93	820-1070	[112]
Gd	α	18,03	10,41	7,846	94,85	820-1070	[112]
Tb	α	18,04	10,37	7,832	94,90	820-1075	[112]
Dy	α	18,04	10,34	7,825	94,95	825-1080	[112]
Ho	α	18,02	10,32	7,795	94,88	800-1070	[112]
Er	α	17,99	10,28	7,795	94,95	810-1070	[112]
Tm	β	18,05	10,25	7,799	94,93	890-1015	[112]
Yb	β	18,06	10,22	7,791	95,00	880-930	[112]
Lu	β	18,07	10,19	7,783	95,10	870-910	[112]
5. Структурный тип $\beta\text{-CsPr}(\text{MoO}_4)_2$ (пр.гр. $P2_1/c$; $Z=4$)							
Er	β	8,922	10,22	7,919	98,60	780-810	[112]
Tm	γ	8,910	10,22	7,897	98,70	820-890	[112]
Yb	γ	8,909	10,17	7,880	98,68	880	[112]
Lu	γ	8,908	10,15	7,866	98,66	870	[112]

Таблица 3.5 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
6. Структурный тип $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$ (пр.гр. $P3m1$; $Z=1$)							
Er	α	5,980		8,185			[107]
Tm	α	5,934		7,677		1015-1090	[112]
Yb	α	5,929		7,671		930-1110	[112]
Lu	α	5,924		7,665		910-1145	[112]
So	α	5,810		7,562			[80a]
VIII. Соединения состава $\text{RbIn}(\text{MoO}_4)_2$							
1. Структурный тип $\alpha\text{-RbPr}(\text{MoO}_4)_2$ (пр.гр. $P3m1$; $Z=2$)							
La	α	6,372		9,641		750-1035	[103]
Ce	α	6,354		9,589			[103]
Pr	α	6,340		9,563			[103]
Nd	α	6,325		9,505		750-1015	[103]
Sm	α	6,296		9,447		910-1010	[103]
Eu	α	6,282		9,428		905-1000	[103]
2. Структурный тип $\text{K}(\text{MoO}_4)_2$ (пр.гр. $Pbcn$; $Z=4$)							
Pr	β	5,198	18,66	8,281		500-750	[103]
Nd	β	5,176	18,70	8,240		500-910	[103]
Sm	β	5,135	18,81	8,179			[103]
Eu	β	5,132	18,85	8,123		520-905	[103]
Gd	β	5,125	18,86	8,116		530-980	[103]
Tb	β	5,095	18,92	8,045		550-987	[103]
Dy	β	5,089	18,98	8,020		<540	[103]
Ho	β	5,079	19,02	7,982		<570	[103]
Er	γ	5,066	19,05	7,949		<530	[103]
Y	γ	5,078	18,99	7,983		480-900	[103]
3. Структурный тип $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$ (пр.гр. $P3m1$; $Z=1$)							
Er	α	5,930		7,724		920-1035	[49]
Tm	α	5,910		7,798		820-1050	[49]
Yb	α	5,902		7,684		710-1085	[49]
Lu	α	5,900		7,675		700-1120	[49]
Al	α	5,545		7,470			[49]
In	α	5,817		7,623			[49]
So	α	5,793		7,568			[80a]

Таблица 3.5 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
4. Структурный тип $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$ (пр.гр. $P2_1/c$; $Z=2$)							
Dy	α	9,218	5,011	7,935		540-970	[49]
Ho	α	9,190	5,013	7,885		530-910	[49]
Er	β	9,171	5,019	7,864		530-910	[49]
Tm	β	9,161	5,000	7,841	90,00	520-620	[49]
Yb	β	9,167	5,000	7,809	90,52	550-740	[49]
Lu	β	9,181	4,994	7,786	90,52	560-700	[49]
5. Гидраты $\text{RbLn}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$							
Dy		7,910	20,80	5,080	90,00	Потеря воды	[103]
Ho		7,851	20,84	5,064	90,00	происходит	[103]
Er		7,805	20,86	5,055	91,25	при	[103]
Tm		7,782	20,85	5,045	91,32	80-360°C	[103]
Yb		7,771	20,86	5,046	91,57		[103]
Lu		7,749	20,89	5,039	91,48		[103]
6. Структурный тип $\beta\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$ (пр.гр. $C2/c$; $Z=4$)*³							
La	P	10,77	10,62	7,927	130,90		[113]
Pr	P	10,75	10,56	7,902	131,10		[113]
Nd	P	10,72	10,52	7,816	131,05		[113]
Sm	P	10,69	10,46	7,780	131,05		[113]
Eu	P	10,68	10,44	7,757	131,00		[113]
Gd	P	10,67	10,42	7,746	130,95		[113]
Tb	P	10,65	10,38	7,740	130,90		[113]
Dy	P	10,63	10,35	7,720	130,85		[113]
Ho	P	10,62	10,33	7,711	130,83		[113]
Er	P	10,61	10,31	7,694	130,80		[113]
Tm	P	10,59	10,29	7,675	130,80		[113]
Yb	P	10,58	10,26	7,670	130,75		[113]
Lu	P	10,57	10,24	7,663	130,70		[113]
Y	P	10,63	10,34	7,718	130,85		[113]
IX. Соединения состава $\text{CsLn}(\text{WO}_4)_2$							
1. Структурный тип $\alpha\text{-RbPr}(\text{MoO}_4)_2$ (пр.гр. $P6_3/m$; $Z=2$)							
La		6,552		9,640		<1040	[110]

Таблица 3.5 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
2. Структурный тип $\beta\text{-CsPr}(\text{WO}_4)_2$ (пр.гр. $P2_1/m$; $Z=2$)							
Pr	β	9,160	7,505	5,353	91,93	<350	[110]
Nd	β	9,173	7,500	5,323	91,95	<385	[110]
Sm	β	9,165	7,463	5,275	91,94	<395	[110]
Eu	β	9,195	7,459	5,250	91,85	<405	[110]
Gd	β	9,184	7,447	5,224	91,84	<395	[110]
Tb	β	9,200	7,427	5,205	91,75	<400	[110]
3. Структурный тип $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$ (пр.гр. $P3m1$; $Z=1$)							
Er	α	5,980		8,155		1025-1155	[49]
Tm	α	5,964		8,176		990-1180	[49]
Yb	α	5,956		8,160		910-1190	[49]
Lu	α	5,947		8,145		840-1200	[49]
Y	α	5,988		8,188			[49]
Sc		5,829		8,072			[80a]
4. Структурный тип $\gamma\text{-CsPr}(\text{WO}_4)_2$ (пр.гр. $P2_1/c$; $Z=2$)							
Dy		9,301	5,222	7,351	95,75	410-1115	[107]
Ho		9,315	5,197	7,336	95,86	415-1140	[107]
Er		9,304	5,167	7,327	95,70	415-1025	[107]
Tm		9,332	5,174	7,325	95,73	<450	[107]
Yb		9,342	5,257	7,309	95,73	<485	[107]
Lu		9,339	5,137	7,295	95,63	<500	[107]
Y		9,328	5,194	7,330	95,76		[107]
5. Гидраты $\text{CsLn}(\text{WO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$							
Pr		7,939	21,92	5,260	93,57		[49]
Nd		7,929	21,92	5,243	93,62		[49]
6. Структурный тип $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$ (пр.гр. $P2_1/c$; $Z=2$)							
Gd	α	9,271	5,225	7,431	91,96	395-1130	[110]
Tb	α	9,270	5,214	7,398	91,70	400-1135	[110]
Dy	β	9,257	5,191	7,366	91,00	<410	[110]
Ho	β	9,267	5,173	7,367	91,34	<410	[110]
Er	γ	9,281	5,161	7,345	90,00	<415	[110]
Y	β	9,268	5,165	7,350	90,50		[110]

Т а б л и ц а 3.5 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
7. Структурный тип β-KY(WO₄)₂ (пр.гр. C2/c; Z=4)*³							
La		10,950	10,892	7,780	130,20		[109]
Pr		10,925	10,789	7,755	130,20		[109]
Nd		10,831	10,770	7,691	130,25		[109]
Sm		10,817	10,709	7,682	130,40		[109]
Eu		10,776	10,671	7,647	130,25		[109]
Gd		10,758	10,645	7,643	130,25		[109]
Tb		10,761	10,616	7,635	130,30		[109]
Dy		10,755	10,585	7,627	130,25		[109]
Ho		10,739	10,558	7,614	130,20		[109]
Er		10,724	10,532	7,601	130,20		[109]
Tm		10,692	10,500	7,555	130,17		[109]
Yb		10,697	10,464	7,552	130,30		[109]
Lu		10,695	10,429	7,547	130,30		[109]
Y		10,721	10,550	7,584	130,25		[109]

X. Соединения состава CsLn(MoO₄)₂**1. Структурный тип α -RbLa(MoO₄)₂ (пр.гр. Pmm; Z=2)**

La		6,552		9,608		<1000	[49]
----	--	-------	--	-------	--	-------	------

2. Структурный тип CsPr(MoO₄)₂ (пр.гр. P2/c; Z=2)

Pr	α	9,539	5,123	8,238	90,00	1000	[49,103]
Nd	α	9,533	5,118	8,193	90,00	540-1010	[49,103]
Sm	α	9,520	5,086	8,119	90,35	535-1025	[49,103]
Eu	α	9,513	5,073	8,085	91,12	510-1030	[49,103]
Gd	α	9,515	5,073	8,058	91,42	560-1025	[49,103]
Tb	α	9,517	5,073	8,005	91,73	<1005	[49,103]
Dy	α	9,518	5,073	7,984	91,74	<1020	[49,103]
Ho	β	9,517	5,044	7,957	91,90	490-965	[49,103]
Er	β	9,516	5,035	7,925	92,08	520-920	[49,103]
Tm	β	9,522	5,019	7,897	92,22	510-815	[49,103]
Yb	β	9,506	5,007	7,868	92,40	535-750	[49,103]
Lu	β	9,514	5,006	7,858	92,40	520-685	[49,103]
Y	β	9,511	5,038	7,955	91,95		[103]

Т а б л и ц а 3.5 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8
3. Структурный тип KAl(MoO₄)₂ (пр.гр. P5m1; Z=1)							
Er	α	5,954		8,165		920-1065	[107]
Tm	α	5,943		8,159		815-1100	[107]
Yb	α	5,928		8,139		750-1130	[107]
Lu	α	5,924		8,133		685-1145	[107]
In	α	5,954		8,165			[107]
Fe	α	5,609		8,051			[107]
Al	α	5,555		8,020			[107]
Y	α	5,961		8,169			[107]
So	α	5,809		8,051			[80a]

4. Структурный тип β -KY(WO₄)₂ (пр.гр. C2/c; Z=4)*³

Pr	P	10,87	10,77	7,807	130,40		[113]
Nd	P	10,85	10,65	7,803	130,55		[113]
Sm	P	10,81	10,60	7,790	130,50		[113]
Eu	P	10,79	10,58	7,781	130,60		[113]
Gd	P	10,77	10,56	7,746	130,75		[113]
Tb	P	10,74	10,52	7,746	130,75		[113]
Dy	P	10,73	10,50	7,714	130,65		[113]
Y	P	10,73	10,50	7,708	130,75		[113]
Ho	P	10,71	10,49	7,701	130,80		[113]
Er	P	10,69	10,47	7,684	130,75		[113]
Tm	P	10,67	10,44	7,670	130,80		[113]
Yb	P	10,66	10,43	7,661	130,82		[113]
Lu	P	10,65	10,42	7,649	130,86		[113]

П р и м е ч а н и е. Даны значения углов β ; в случае ячеек с триклинной сингонией указаны все углы.

*¹ Фазы получены при гидротермальном синтезе [10], при твердофазном синтезе под высоким давлением (2+6)·10⁴ атм [17], при твердофазном синтезе в присутствии NH₄Cl [16]. *² Закалка из расплава.

*³ Метастабильные фазы получены путем закалки с P=(6+8)·10⁴ атм и t=700+900°C.

3. Многие структурные типы построены на единой основе, отличаюсь лишь индивидуальностью ее искажения или способом чередования катионов по узлам остова.

4. Переход из одной модификации в другую может происходить не только при изменении температуры, но и при повышении давления.

5. Переходы соединений и превращения твердых растворов при нагревании происходят достаточно быстро. Обратное структурное изменение при охлаждении идет с меньшей скоростью (тип β - $\text{K}(\text{WO}_4)_2$ - тип β - $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$).

6. Основу структуры двойных молибдатов составляют тетраэдры MoO_4 , у двойных вольфраматов наряду с тетраэдрической встречается и октаэдрическая координация атомов вольфрама.

3.3. Соединения состава $\text{M}_5\text{Ln}(\text{SO}_4)_4$

Соединения состава $\text{M}_5\text{Ln}(\text{SO}_4)_4$ более характерны для молибдатовых систем: они известны для всех РЗЭ со щелочными металлами натрием, калием и рубидием [60, 124-150].

Из двойных вольфраматов соединения указанного состава получены для всех РЗЭ с $\text{M}=\text{Na}$ [60]. С более крупными щелочными катионами ($\text{M}=\text{K}, \text{Rb}$) подобные соединения получены только при $\text{Ln}=\text{La}$ [4, 59].

В структурном отношении соединения состава $\text{Na}_5\text{Ln}(\text{SO}_4)_4$ кристаллизуются в двух структурных типах; соединения $\text{K}(\text{Rb})_5\text{Ln}(\text{MoO}_4)_4$ относятся к семейству пальмиерита, причем по ряду РЗЭ и в зависимости от температуры для них характерен развитый полиморфизм.

Соединения состава $\text{Na}_5\text{Ln}(\text{SO}_4)_4$. Кристаллическая структура $\text{Na}_5\text{Ln}(\text{SO}_4)_4$ ($\text{Ln}=\text{La}-\text{Lu}$) построена на основе структуры шеелита (пр. гр. I_4/a). Атомы Mo и W расположены в кислородных тетраэдрах, атомы РЗЭ - в искаженных додекаэдрах. Трехмерный каркас структуры (рис.3.13) образован тетраэдрами SO_4 , двумя вершинами связанными с полиэдрами РЗЭ. Атомы натрия координируются атомами кислорода либо по мотиву тригональной призмы, либо расположены в сложной пустоте, имея ближайшими соседями 4 атома кислорода. Параметры элементарных ячеек соединений $\text{Na}_5\text{Ln}(\text{SO}_4)_4$ (табл.3.6) в зависимости от величины ионного радиуса РЗЭ изменяются линейно.

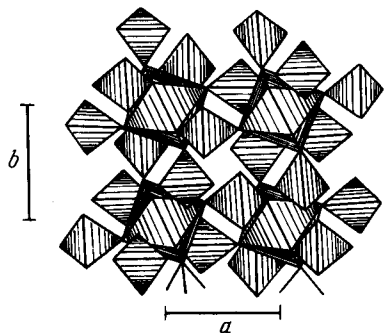


Рис.3.13. Схема катионного окружения тетраэдра MoO_4 в структуре $\text{Na}_5\text{La}(\text{MoO}_4)_4$

В кристаллической структуре $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{SO}_4)_4$ (пр. гр. $\text{C2}/\text{c}$; параметры решеток: $a=12,87$; $b=13,90$; $c=7,246$ Å; $\beta=113,05^\circ$ ($\text{Z}=\text{Mo}$) [42]; $a=12,85$; $b=13,92$; $c=7,280$ Å; $\beta=112,53^\circ$ ($\text{Z}=\text{W}$) [151]) атомы Mo или W расположены внутри малоискаженных изолированных тетраэдров. Атомы натрия и скандия статистически расположены внутри вдвоенных центросимметричных димеров из октаэдров (MO_6 , где $\text{M}=\text{Na}+\text{3Sc}$), имеющих общее ребро. В структуре существуют три типа пустот, в которых расположены три сорта атомов натрия (координационными полиэдрами являются кубооктаэдр, октаэдр и дваапошный куб). Некоторые из этих позиций заполнены статистически атомами натрия и вакансиями.

Т а б л и ц а 3.6

Параметры элементарных ячеек $\text{Na}_5\text{Ln}(\text{SO}_4)_4$ [60]

Со- став	$\text{Na}_5\text{Ln}(\text{MoO}_4)_4$				$\text{Na}_5\text{Ln}(\text{WO}_4)_4$			
	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	c/a	$t_{\text{сущ}}, ^\circ\text{C}$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	c/a	$t_{\text{сущ}}, ^\circ\text{C}$
La	11,575	11,617	1,004	<680	11,637	11,548	0,992	<720
Ce	11,527	11,568	1,004	<680	11,583	11,487	0,992	<725
Pr	11,518	11,557	1,003	<685	11,577	11,483	0,992	<735
Nd	11,493	11,536	1,004	<700	11,549	11,468	0,993	<735
Sm	11,459	11,505	1,004	<700	11,521	11,427	0,992	<750
Eu	11,439	11,486	1,004	<700	11,507	11,405	0,991	<750
Gd	11,433	11,474	1,004	<700	11,491	11,397	0,992	<760
Tb	11,398	11,450	1,005	<700	11,460	11,363	0,992	<750
Dy	11,390	11,442	1,005	<700	11,450	11,354	0,992	<750
Ho	11,382	11,435	1,005	<690	11,442	11,344	0,991	<755
Er	11,367	11,421	1,005	<685	11,426	11,327	0,991	<750
Tm	11,349	11,406	1,005	<685	11,415	11,312	0,991	<745
Yb	11,340	11,396	1,005	<685	11,400	11,298	0,991	<750
Lu	11,333	11,388	1,005	<695	11,389	11,292	0,991	<750

В соединениях $\text{M}_5\text{Ln}(\text{MoO}_4)_4$ ($\text{M}=\text{K}, \text{Rb}$) со структурой пальмиерита возможно и статистическое и упорядоченное расположение атомов щелочных металлов и РЗЭ по позиции атомов калия в $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$. Всего для соединений указанного состава установлено восемь разновидностей пальмиеритоподобных структур [144]. Признаком индивидуальности каждой структурной разновидности считаются величины координационных чисел РЗЭ и симметрии их полиэдров. Характерной особенностью соединений $\text{M}_5\text{Ln}(\text{MoO}_4)_4$ является понижение координационных чисел РЗЭ от 6-8 (La) до 6 (Lu) при близком строении за счет деформации кислородного мотива.

Общая картина полиморфизма соединений состава $\text{M}_5\text{Ln}(\text{MoO}_4)_4$ дана

на рис.3.14. В табл.3.7 приведены параметры элементарных ячеек этих соединений.

На рис.3.15 представлена идеальная структура пальмиерита. Она построена из слоев полиэдров, заполненных чередующимися атомами щелочного металла (M^+) и РЗЭ (Ln^{3+}), которые тетраэдрами MoO_4 связываются в двумерный бесконечный слой $[M(MoO_4)_2]_{2\infty}$. Атомы, находящиеся в позиции М, окружены атомами кислорода по углам полиэдра - гексагонального аналога кубооктаэдра. Отдельные слои связаны в

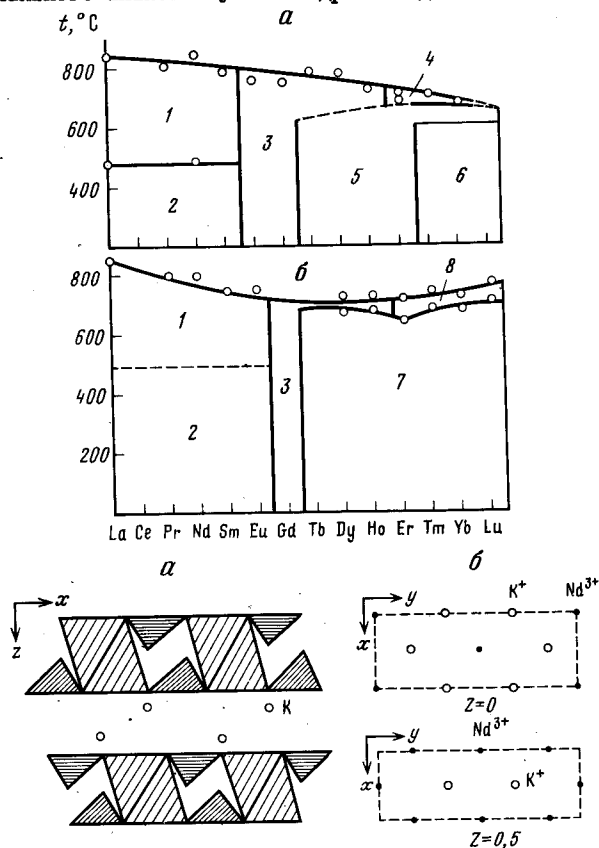


Рис.3.14: Области существования различных фаз со структурой пальмиерита для $K_5Ln(MoO_4)_4$ (а) и $Rb_5Ln(MoO_4)_4$ (б)

Обозначение структурных типов: 1 - $\alpha-K_5Nd(MoO_4)_4$; 2 - $\beta-K_5Nd(MoO_4)_4$; 3 - $Rb_5Gd(MoO_4)_4$; 4 - $K_5Y(MoO_4)_4$; 5 - $\beta-K_5Yb(MoO_4)_4$; 6 - $K_5In(MoO_4)_4$; 7 - $\beta-Rb_5Er(MoO_4)_4$; 8 - $\alpha-Rb_5Er(MoO_4)_4$

Рис.3.15. Структура пальмиерита в полиэдрах (а), чередование катионов K^+ и Nd^{3+} по М-позициям (б)

Таблица 3.7

Параметры элементарных ячеек $M_5Ln(MoO_4)_4$

Состав			a, Å	b, Å	c, Å	β , град	$t_{сущ}$, °C	Литература
M	Ln	Фаза						
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1. Структурный тип $\alpha-K_5La(MoO_4)_4$*¹ (пр.гр. $P2_1/m$; $Z=6$)								
K	La	α	5,999		20,95		475-860	[143]
	Pr	α	5,984		20,84		475-825	[143]
	Nd	α	5,980		20,83* ²		480-860	[143]
	Sm	α	5,978		20,79		480-795	[143]
	Eu	α	5,980		20,74		485-785	[143]
2. Структурный тип $Rb_5Gd(MoO_4)_4$*¹ (пр.гр. $P\bar{4}$; $Z=6$)								
Rb	La	α	6,095		21,78		480-845	[143]
	Pr	α	6,092		21,71		480-800	[143]
	Nd	α	6,095		21,69		480-798	[143]
	Sm	α	6,099		21,58		480-755	[143]
	Eu	α	6,121		21,56		490-740	[143]
3. Структурный тип $\alpha-K_5Y(MoO_4)_4$*¹ (пр.гр. $R\bar{3}1$; $Z=9$)								
K	Ho	α	6,030		20,53		725-740	[144]
	Er	α	6,036		20,48		700-710	[144]
	Tm	α	6,038		20,47		695-715	[144]
	Yb	α	6,038		20,44		690-695	[144]
	Lu	α	6,039		20,41		685-690	[144]
	Y	α	6,035		20,52* ⁴		670-680	[144]
4. Структурный тип $\beta-K_5Y(MoO_4)_4$ (пр.гр. $C2$)								
K	Ho	β	10,44	6,031	7,713	117,58	<725	[144]
	Dy	β	10,43	6,009	7,726	117,72	<710	[144]
	Er	β	10,44	6,041	7,662	117,54	<700	[144]
	Y	β	10,47	6,029	7,737	117,96	<670	[144]

Таблица 3.7 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Структурный тип $\gamma\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$ (пр.гр. P2/c)								
K	Tm	γ	10,41	12,09	14,87	114,68	<690	[144]
	Yb	γ	10,38	12,10	14,84	114,61	<680	[144]
	Lu	γ	10,36	12,10	14,83	114,64	<680	[144]
5. Структурный тип $\beta\text{-K}_5\text{Tm}(\text{MoO}_4)_4$ (пр.гр. C2)								
K	Tm	β	10,41	18,28	14,13	106,00	~690	[144]
	Yb	β	10,38	18,24	14,11	106,03	680-690	[134]
	Lu	β	10,36	18,19	14,10	106,04	~680	[144]
6. Структурный тип $\beta\text{-Rb}_5\text{Er}(\text{MoO}_4)_4$ (пр.гр. P2/c)								
Rb	Dy	β	11,42	7,992	11,22	113,34	<710	[134]
	Ho	β	11,43	7,992	11,22	113,40	<700	[134]
	Er	β	11,44	7,992	11,19	113,30	<645	[134]
	Tm	β	11,44	7,990	11,18	113,37	<670	[134]
	Yb	β	11,43	7,990	11,17	113,50	<675	[134]
	Lu	β	11,41	7,990	11,14	113,50	<670	[134]
	Y	β	11,44	7,997	11,20	113,50	<650	[134]
	So	β	11,38	7,966	11,06	113,60		[144]

*1 Данные для субъячейки. *2 Истинная ячейка: $a=10,358$; $b=17,940$; $c=14,301$ Å; $\beta=103,98$ град. *3 Истинная ячейка: $a=10,604$; $b=18,349$; $c=14,725$ Å; $\alpha=90,11$ град. *4 Истинная ячейка: $a=10,453$; $c=41,04$ Å; $\gamma=120$ град.

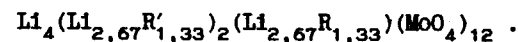
единое целое атомами щелочного элемента, окруженными десятью атомами кислорода.

Наиболее детальное и прецизионное определение выполнено для структуры $\text{K}_5\text{Nd}(\text{MoO}_4)_4$ [147], где реализуется пять типов тетраэдров MoO_4 и четыре сорта полиэдров неодима.

Такой вывод согласуется с лазерными характеристиками кристалла, где наблюдается как уширение линий люминесценции и поглощения в результате наличия малоразличимых полиэдров неодима, так и многокомпонентность полос испускания и поглощения в результате наличия разноразмерных и низкосимметричных полиэдров неодима [138,146].

3.4. Соединения других составов

Двойной молибдат $\text{Li}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_3$ изоструктурен $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ [42, 152]. В его структуре атомы лития находятся в центре трехгранных призм, сочлененных ребрами и образующих ленты, направленные вдоль оси [100]. Октаэдры MoO_6 (в позиции M статистически распределены катионы R^{3+} и Li^+) образуют бесконечные колонки, связанные общей гранью и направленные вдоль оси [100]. Все шесть вершин каждого октаэдра поделены с тетраэдрами MoO_4 . Кристаллохимическая формула соединений с этой структурой



Соединения состава $\text{M}_3\text{Sc}(\text{WO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{K}, \text{Rb}$) и $\text{K}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_3$ имеют близкие структуры, определенные в работе [42,153]. Они образованы колонками из октаэдров ScO_6 , каждый из которых связан по вершинам с шестью тетраэдрами MoO_4 . Эти колонки, направленные вдоль оси

Таблица 3.8

Параметры элементарных ячеек (\bar{x}) и термические свойства некоторых соединений

Соединение	Параметры элементарной ячейки, \bar{x}			Угол, град	Пр.гр.	T, °C	Литература
	a	b	c				
$\text{Li}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_3$	17,86	10,65	5,12		Ртмц		[42]
$\text{K}_3\text{Sc}(\text{MoO}_4)_3$	9,327	10,867	13,635		Рбст	680	*1 [42]
$\text{K}_3\text{Sc}(\text{WO}_4)_3$	18,71	10,91	13,54		Рбст	805	[42]
$\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{WO}_4)_3$	19,27	10,94	13,71		Рбст	790	[42]
$\text{Cs}_3\text{La}(\text{MoO}_4)_3$	26,05	9,23	6,40		Рорт	765	*2 [154]
$\text{Cs}_3\text{Pr}(\text{MoO}_4)_3$	25,97	9,20	6,39		Рорт	725	[154]
$\text{Cs}_3\text{Nd}(\text{MoO}_4)_3$	25,91	9,18	6,40		Рорт	710	[154]
$\text{Na}_9\text{Sc}(\text{MoO}_4)_6$	10,80			91,8	$\text{R}\bar{3}_1, \text{R}\bar{3}$	690	*1 [42]
$\text{Na}_9\text{Sc}(\text{WO}_4)_6$	10,80			92,0	$\text{R}\bar{3}_1, \text{R}\bar{3}$	680	[42]
$\text{Li}_7\text{Ho}_3(\text{MoO}_4)_8$	5,191	6,729	10,279	108,10(α) 100,19(β) 66,31(γ)	RT	725	*2 [67]
$\text{LiSm}_5(\text{WO}_4)_8$	11,728	5,635	18,48	104,67	P2	810	[155]

*1 Инконгруэнтный тип плавления при указанной температуре. *2 Распад в твердой фазе при указанной температуре.

[010], связываются в слои, параллельные направлению [100] и разделенные прослойками из полиэдров калия.

В табл.3.8 приведены параметры элементарных ячеек $M_3Sc(BO_4)_3$.

Соединения состава $Cs_3Ln(MoO_4)_3$ получены для РЗЭ начала ряда (Ln=La-Nd) [154] (табл.3.8). В их структуре изолированные семивер-

шинники LnO_7 объединены вершинами тетраэдров MoO_4 в ленты $[Ln(MoO_4)_4]_{\infty}$, соединенные катионами Cs.

Фазы с шеелитоподобной структурой имеют сверхструктурные по отношению к шеелиту линии на рентгенограммах, отличные от таковых для молибдатов и вольфраматов РЗЭ [9,156,157]. Для вольфраматов лития и натрия с РЗЭ индиферентные линии на рентгенограммах приведены по монокристалльным данным (табл.3.9). В системах $LiLn(WO_4)_2$ - $Ln_2(WO_4)_3$ все упорядоченные фазы имеют одинаковую сверхструктуру и получены для Ln=La-Dy. В системах $NaLn(WO_4)_2$ - $Ln_2(WO_4)_3$ имеются две группы изоструктурных соединений: твердые растворы на основе $NaLn_3(WO_4)_5$ (Ln=Pr-Eu), твердые растворы на основе $Na_2Ln_4(WO_4)_7$ (Ln=Gd-Er); в системе с Ln=La тип сверхструктуры меняется с температурой, причем высокотемпературная фаза изоструктурна $LiLa_3(WO_4)_5$ [9].

В молибдатных системах упорядоченные промежуточные шеелитоподобные фазы образуются в системах с $M=Li, Na, K$ и РЗЭ от La до Eu и рассматриваются как твердые растворы на основе $MLn_5(MoO_4)_8$ [19].

Соединения состава $M_7Ln_3(MoO_4)_8$ получены в молибдатных системах $Cs_7Yb_3(MoO_4)_8$, $Li_7Ln_3(MoO_4)_8$ (Ln=Dy-Lu, Y) [19]. Фаза $Cs_7Yb_3(MoO_4)_8$ существует в интервале температур (рис.3.11,б), однако рентгенографические данные по ней отсутствуют.

Кристаллическая структура $Li_7Ln_3(MoO_4)_8$ определена на примере соединения с Ho [67]. Она построена из слоев, образованных восьмивершинниками (искаженный томсоновский куб) атомов M ($M=0,75Ho+0,25Li$), соединяющихся по общим ребрам и имеющих общие вершины с тетраэдрами MoO_4 . Слои расположены параллельно плоскости (001) и связаны между собой атомами лития. Последние расположены внутри искаженного октаэдра. Структура обнаруживает родство со структурой шеелита.

На монокристаллах $Na_3Sc(BO_4)_6$ определены параметры элементарных ячеек [44] (табл.3.8), но структура их пока не изучена.

Соединения состава $LiLn_5(WO_4)_8$ получены для Ln=La-Lu [9]. О решении кристаллической структуры для Sm сообщалось в работе [155].

В системах M_2O - Ln_2O_3 - BO_3 получен ряд фаз, которые не расположены на квазибинарных разрезах M_2BO_4 - $Ln_2(BO_4)_3$. К ним относятся дивольфраматы $CsLn(W_2O_7)_2$ (Ln=La-Lu, Y) [158,159]; тройные оксиды с перовскитоподобной структурой $M_{1,5}Ln_{1,5}WO_6$ (Ln=La-Nd; $M=Li, Na$), $Na_{1,5}La_{3,5}W_{2,5}O_{12}$ и родственные флюориту $LiLn_6Mo_2O_{15,5}$ (Ln=La-Nd), $Li_{1,5}La_{3,5}MoO_9$ [160,161].

Т а б л и ц а 3.9

Параметры элементарных ячеек упорядоченных фаз $M_xLn_y(WO_4)_z$ [9,157]

Состав		x	y	z	t _{зак}	Параметры элементарной ячейки			
M	Ln					a, Å	b, Å	c, Å	β, град
Na	La	0,42	3,19	5	1100	12,13	11,84	11,94	90,18
	Pr	0,42	3,19	5	1100	12,00	11,65	11,80	90,18
	Nd	0,77	3,07	5	1100	11,96	11,59	11,75	90,20
	Sm	1	3	5	1100	11,90	11,51	11,68	90,21
	Eu	1	3	5	1100	11,88	11,48	11,64	90,21
	Gd	1	3	5	1100	11,86	11,44	11,61	90,24
	Tb	2	3	5	1100	11,82	11,38	11,53	90,32
	Dy	1	3	5	1100	11,78	11,34	11,50	90,30
	Gd	2	4	7	750	11,88	11,46	32,75	99,12
	Tb	2	4	7	750	11,85	11,41	32,67	98,54
	Dy	2	4	7	750	11,81	11,36	32,59	98,50
	Ho	2	4	7	750	11,77	11,34	32,47	98,42
	Kr	2	4	7	750	11,68	11,28	32,37	98,33
K	La	1,825	2,725	5	950	12,11	12,10	12,17	90,86
	La	1,45	2,85	5	950	12,06	12,08	12,18	90,67
	Nd	1,825	2,725	5	950	11,95	11,94	12,07	91,00
	Nd	1,45	2,85	5	950	11,87	11,89	12,08	90,90
	Nd	1	3	5	950	11,78	11,80	12,08	90,33
	Sm	1,45	2,85	5	1000	11,78	11,80	12,00	91,05
Li	La	1	3	5	750	12,11	11,84	11,78	91,18
	Pr	1	3	5	750	12,06	11,72	11,70	91,20
	Nd	1	3	5	750	12,04	11,64	11,60	91,33
	Sm	1	3	5	750	12,03	11,58	11,51	91,55
	Eu	1	3	5	750	12,00	11,54	11,46	91,60
	Gd	1	3	5	750	11,96	11,48	11,41	91,58
	Tb	1,12	2,96	5	950	11,84	11,37	11,45	91,00
	Dy	1	3	5	850	11,85	11,34	11,34	91,25

3.5. Фазовые диаграммы систем $A\text{ZrO}_4\text{-Ln}_2(\text{ZrO}_4)_3$

Фазовые отношения во многих системах $A\text{ZrO}_4\text{-Ln}_2(\text{ZrO}_4)_3$ оказались подобными таковым в системах $\text{NaLn}(\text{ZrO}_4)_2\text{-Ln}_2(\text{ZrO}_4)_3$ благодаря изоструктурности соединений $A\text{ZrO}_4$ и $\text{NaLn}(\text{ZrO}_4)_2$, поэтому авторы не приводят детального описания каждой из изученных систем.

Системы $A\text{ZrO}_4\text{-Ln}_2(\text{ZrO}_4)_3$ ($A=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Cd}$)

По виду фазовые диаграммы рассматриваемых систем можно разделить на следующие группы [162-184].

1. В системах $\text{CaWO}_4\text{-Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln}=\text{Pr-Dy}$), $\text{SrWO}_4\text{-Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln}=\text{Pr-Gd}$), $\text{BaWO}_4\text{-Ln}_2(\text{WO}_4)_3$, $\text{AmO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{Ln}=\text{Eu-Tb}$, $A=\text{Ca}, \text{Sr}$) выше температуры фазового перехода $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ (рис.3.16) существуют три типа твердых растворов на основе $A\text{ZrO}_4$, $\text{Ln}_2(\text{ZrO}_4)_3$ и промежуточного между ними соединения. Области гомогенности соединений $A\text{ZrO}_4$ расширяются при повышении температуры и сужаются при увеличении различия в размерах ионных радиусов замещающих атомов. Протяженность областей гомогенности промежуточных фаз уменьшается при увеличении порядкового номера РЗЭ, практически не меняется с увеличением температуры, но концентрационный интервал их существования смещается при этом в сторону $\text{Ln}_2(\text{ZrO}_4)_3$. Распад этих твердых растворов происходит чаще всего по перитектическим реакциям, реже по перитектоидным (например, в системах $\text{CaWO}_4\text{-Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ $\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Tb}$). Температуры плавления в ряду РЗЭ и составы эвтектик смещаются в сторону $A\text{ZrO}_4$. Аналогичные фазовые отношения существуют в системах $\text{CdMoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$) [178, 179, 181].

Несколько выделяется из этой группы фазовая диаграмма системы $\text{BaWO}_4\text{-La}_2(\text{WO}_4)_3$ (рис.3.16, б). Область однородности фазы BaWO_4 резко увеличивается при повышении температуры (с 5 до 60 мол.% при 700 и 1050°C соответственно) за счет уменьшения ширины двухфазной области между твердым раствором BaWO_4 и промежуточным соединением состава $\text{BaLa}_4(\text{WO}_4)_7$. Последний при 1070°C распадается по перитектоидной реакции. Выше температуры 1070°C в системе существуют твердые растворы на основе исходных компонентов. В системе отмечалось также фазовое превращение твердого раствора на основе $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$, который при температурах выше 1200°C распадается на две жидкие фазы.

2. В системах $\text{AmO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($A=\text{Ca}, \text{Sr}$; $\text{Ln}=\text{La-Sm}$) и $\text{BaMoO}_4\text{-La}_2(\text{MoO}_4)_3$ существуют два или более типов твердых растворов на основе промежуточных соединений, которые отличаются друг от друга характером расположения сверхструктурных линий на рентгенограммах, не изменяющимся при повышении температуры. В некоторых случаях двухфазные области между ними установить сложно ввиду слабой ин-

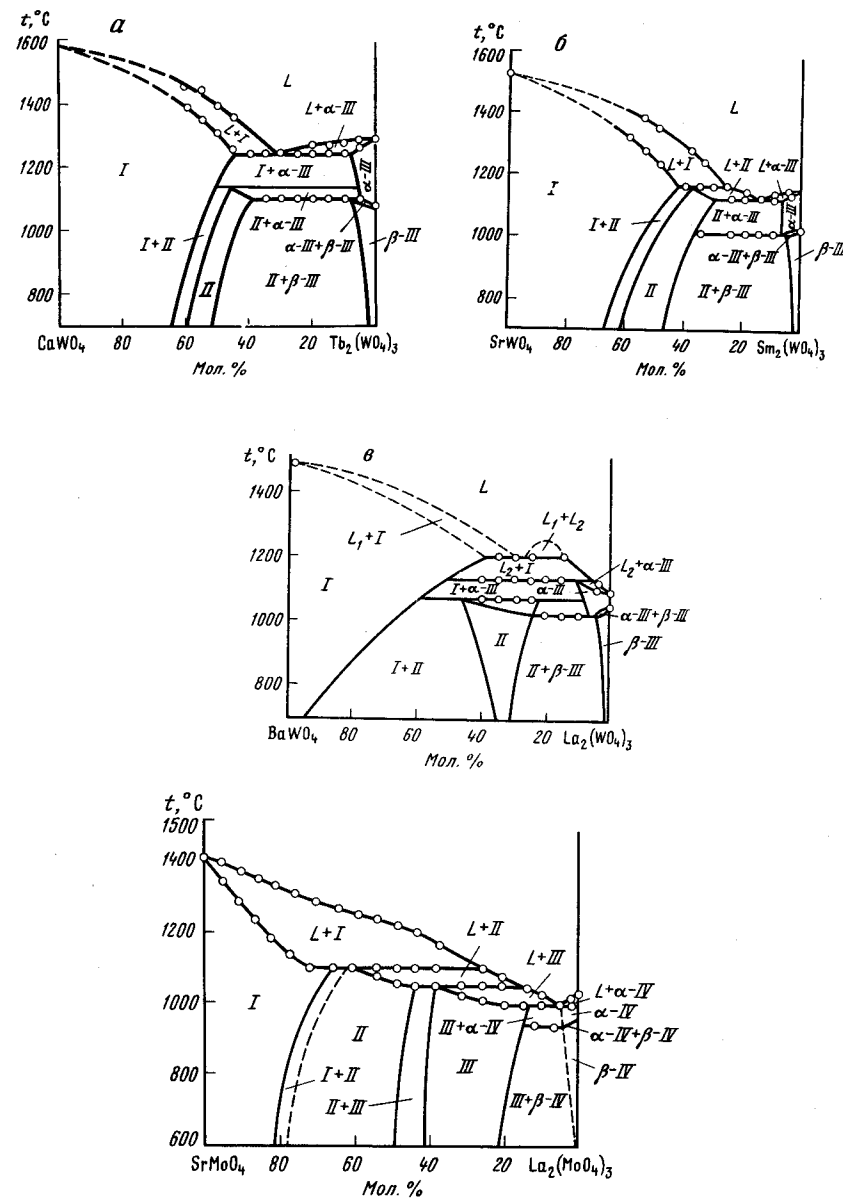


Рис.3.16. Фазовые диаграммы систем $\text{CaWO}_4\text{-Tb}_2(\text{WO}_4)_3$ (а), $\text{SrWO}_4\text{-Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ (б), $\text{BaWO}_4\text{-La}_2(\text{WO}_4)_3$ (в)
I - $A\text{WO}_4$; II - $\text{ALn}_4(\text{WO}_4)_7$; III - $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$

Рис.3.17. Фазовая диаграмма системы $\text{SrMoO}_4\text{-La}_2(\text{MoO}_4)_3$
I - SrMoO_4 ; II - $\text{SrLa}_2(\text{MoO}_4)_4$; III - $\text{SrLa}_4(\text{MoO}_4)_7$; IV - $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$

тенсивности сверхструктурных линий (линии субъядеек этих фаз различаются незначительно), границы существования фаз ориентировочны и указаны на диаграммах пунктиром (рис.3.17).

3. Системы $\text{AWO}_4\text{-La}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}$ и Pb) и $\text{PbWO}_4\text{-Pr}_2(\text{WO}_4)_3$ характеризуются тем, что в них при 950–1050°C происходит превращение твердого раствора на основе $\text{ALa}_4(\text{WO}_4)_7$ в твердый раствор $\text{A}_{0,5}\text{La}_3(\text{WO}_4)_5$. Первый распадается по перитектоидной реакции, последний – по перитектической. Вид фазовых диаграмм этой группы аналогичен таковому для системы $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2\text{-La}_2(\text{WO}_4)_3$ (рис.3.3,а).

4. Системы $\text{BaMoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{Ln}=\text{Ce-Lu}$) и $\text{PbWO}_4\text{-Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln}=\text{Gd-Lu}$) отличаются тем, что промежуточные соединения состава $\text{ALn}_2(\text{MoO}_4)_4$ имеют узкие области гомогенности и структуры, отличные от шеелита. Характер плавления их меняется для Ba от конгруэнтного ($\text{Ln}=\text{Pr-Gd}$) к инконгруэнтному ($\text{Ln}=\text{Tb-No}$) и распаду в твердой фазе ($\text{Ln}=\text{Er-Lu}$); при $\text{A}=\text{Pb}$ все соединения распадаются в твердой фазе. Протяженность областей гомогенности исходных компонентов уменьшается в ряду РЗЭ, и в системе с Yb они не обнаружены (рис.3.18) [169-172].

Фазовая диаграмма системы $\text{PbWO}_4\text{-Tb}_2(\text{WO}_4)_3$ [174,175], характерная для систем $\text{PbWO}_4\text{-Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln}=\text{Gd-Lu}$), подобна по виду системе $\text{BaMoO}_4\text{-Yb}_2(\text{MoO}_4)_3$.

5. Системы $\text{CdWO}_4\text{-Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ отличаются тем, что вольфрамат кадмия кристаллизуется в структурном типе вольфрамита. В связи с этим фазовые отношения в системах несколько усложняются [176,177]. Фазовые диаграммы построены для систем с $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$.

В системе $\text{CdWO}_4\text{-La}_2(\text{WO}_4)_3$ (рис.3.19) получены соединения составов $\text{CdLa}_2(\text{WO}_4)_4$ (1:1) и $\text{CdLa}_4(\text{WO}_4)_7$ (1:2), не имеющие заметных областей гомогенности. Соединение состава 1:1 плавится конгруэнтно; 1:2 – инконгруэнтно. Область гомогенности вольфрамата лантана, по данным работы [184], достигает 20 мол.%, что, видимо, завышено, поскольку в аналогичных системах с вольфраматами щелочноземельных металлов они не превышали 7,5–10 мол.% [163].

Фазовые равновесия в системах с $\text{Ln}=\text{Nd-No}$ подобны между собой (рис.3.19). Составы промежуточных соединений – $\text{Cd}_2\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_5$ (2:1) и $\text{CdLn}_2(\text{WO}_4)_4$ (1:1). В ряду РЗЭ характер плавления соединений состава 2:1 меняется от конгруэнтного ($\text{Ln}=\text{Pr-Lu}$) до инконгруэнтного ($\text{Ln}=\text{Gd-No}$); заметных областей гомогенности у соединений не обнаружено. В работе [184] сообщалось о получении соединений состава 2:1 также и для $\text{Ln}=\text{Er}, \text{Y}$. Твердые растворы на основе соединений 1:1 получены в системах с $\text{Ln}=\text{La-Dy}$, при этом протяженность их уменьшается в ряду La-Dy [180], а термическая стойкость соединений падает (рис.3.19).

Области гомогенности $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ имеют протяженность до 15 мол.% для $\text{Ln}=\text{La-Tb}$, в системах с $\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Ho}$ – не более 2–5 мол.%. Заметная

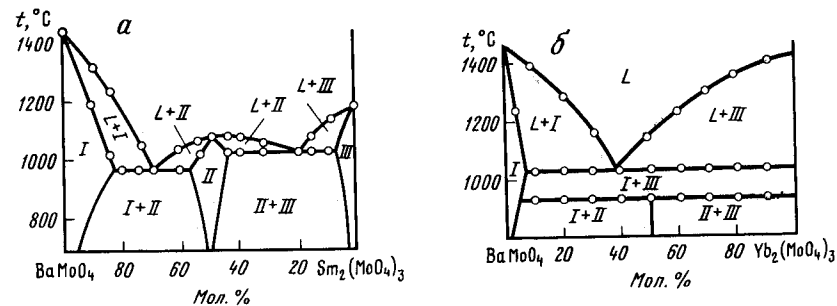


Рис.3.18. Фазовые диаграммы систем $\text{BaMoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ для $\text{Ln} = \text{Sm}$ (а), Yb (б)

I – BaMoO_4 ; II – $\text{BaLn}_2(\text{MoO}_4)_4$; III – $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$

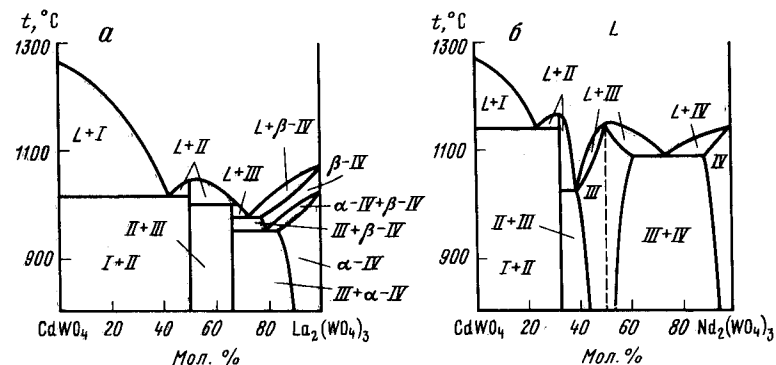


Рис.3.19. Фазовые диаграммы систем $\text{CdWO}_4\text{-Ln}_2(\text{WO}_4)_3$

а – $\text{Ln} = \text{La}$: I – CdWO_4 ; II – $\text{CdLa}_2(\text{WO}_4)_4$; III – $\text{CdLa}(\text{WO}_4)_{2,5}$; IV – $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$;

б – $\text{Ln} = \text{Nd}$: I – CdWO_4 ; II – $\text{Cd}_2\text{Nd}(\text{WO}_4)_{3,5}$; III – $\text{Cd}_2\text{Nd}_4(\text{WO}_4)_5$; IV – $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$

растворимость компонентов в вольфрамите кадмия отсутствует во всех изученных системах.

Остальные системы $\text{CaWO}_4\text{-Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln}=\text{Ho-Lu}, \text{Y}$), $\text{SrWO}_4\text{-Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln}=\text{Tb-Lu}$), $\text{BaWO}_4\text{-Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln}=\text{Pr-Lu}$), $\text{AMoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}$; $\text{Ln}=\text{Dy-Lu}$) относятся к системам с простой эвтектикой. Твердые растворы небольшой протяженности установлены только на основе AEO_4 . Кроме того, в них, а также в субсолидусной области систем $\text{MeMoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ [181–184] не было обнаружено промежуточных фаз.

3.6. Фазовые диаграммы систем $\text{AMoO}_4\text{-Ln}_2\text{MoO}_6$

Системы $\text{AMoO}_4\text{-Nd}_2\text{MoO}_6$ ($A=\text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) [184] относятся к дистектическому типу (рис.3.20). В системах образуются промежуточные соединения составов $\text{MgNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ (1:2) и $\text{ANd}_6\text{Mo}_4\text{O}_{22}$ (1:3) для $A=\text{Ca, Sr}$, кристаллизующиеся в структурном типе флюорита. Система $\text{BaMoO}_4\text{-Nd}_2\text{MoO}_6$ характеризуется фазовой диаграммой с простой эвтектикой.

Системы $\text{PbMoO}_4\text{-Ln}_2\text{MoO}_6$ изучены [185] в области с большим содержанием PbMoO_4 . На рис.3.21 приведены фазовые диаграммы системы с Nd в области 70-100 мол.% PbMoO_4 и системы с Sm в области 40-100 мол.% PbMoO_4 . Установлено, что твердые растворы на основе молибдата свинца имеют протяженность 3 и 8 мол.% при 1000°C в системах с Nd и Sm соответственно. В области составов с содержанием 70-75 мол.% PbMoO_4 расположена фаза с шеелитоподобной структурой. Эти фазы переменного состава, по данным автора [206], имеют состав $\text{Pb}_x\text{Ln}_{2(1-x)}\text{Mo}_4\text{O}_{2(1-x)}$ и плавятся с разложением при 1100°C. На инконгруэнтный тип плавления указывают результаты кристаллооптического анализа образцов закристаллизованного расплава и наличие двух экзотермических эффектов (при 1090 и 1060°C) на кривых охлаждения.

Перитектики имеют составы 83 и 72 мол.% PbMoO_4 для систем с Nd и Sm соответственно. Координаты эвтектик: составы 94 и 85 мол.% PbMoO_4 , температуры плавления 1030 и 1035°C для систем с Nd и Sm соответственно.

Исследованиями авторов работы [185] в системе $\text{PbMoO}_4\text{-Nd}_2\text{MoO}_6$ было подтверждено образование соединения состава $\text{PbNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, о котором сообщалось ранее в работе [190].

3.7. Фазовые диаграммы систем $\text{AO-In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$

Изотермические сечения

К настоящему времени построены изотермические сечения для ряда вольфраматных систем [187-191], имеются сведения по составу и рентгенографическим характеристикам тройных оксидов, образующихся в системах с WO_3 и MoO_3 [187-205].

В системе $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ (рис.3.22) кристаллизуется тройной оксид состава BaLa_2WO_7 (1:1:1), не имеющий заметных областей гомогенности, и двойной вольфрамат состава $\text{BaLa}_4(\text{WO}_4)_7$, область гомогенности которого расположена вдоль разреза $\text{BaWO}_4\text{-La}_2(\text{WO}_4)_3$. Эти соединения не образуются в системах с другими РЗЭ [189,190].

Из двойных оксидов протяженные твердые растворы в тройной системе имеют Ba_3WO_6 , BaWO_4 , $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ и La_2WO_6 .

В системах $\text{BaO-In}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ ($\text{In}=\text{Gd, Y}$) образуются соединения состава $\text{Ba}_2\text{In}_{2/3}\text{WO}_6$ (6:1:3) и $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{WO}_9$ (3:1:1), которые имеют области

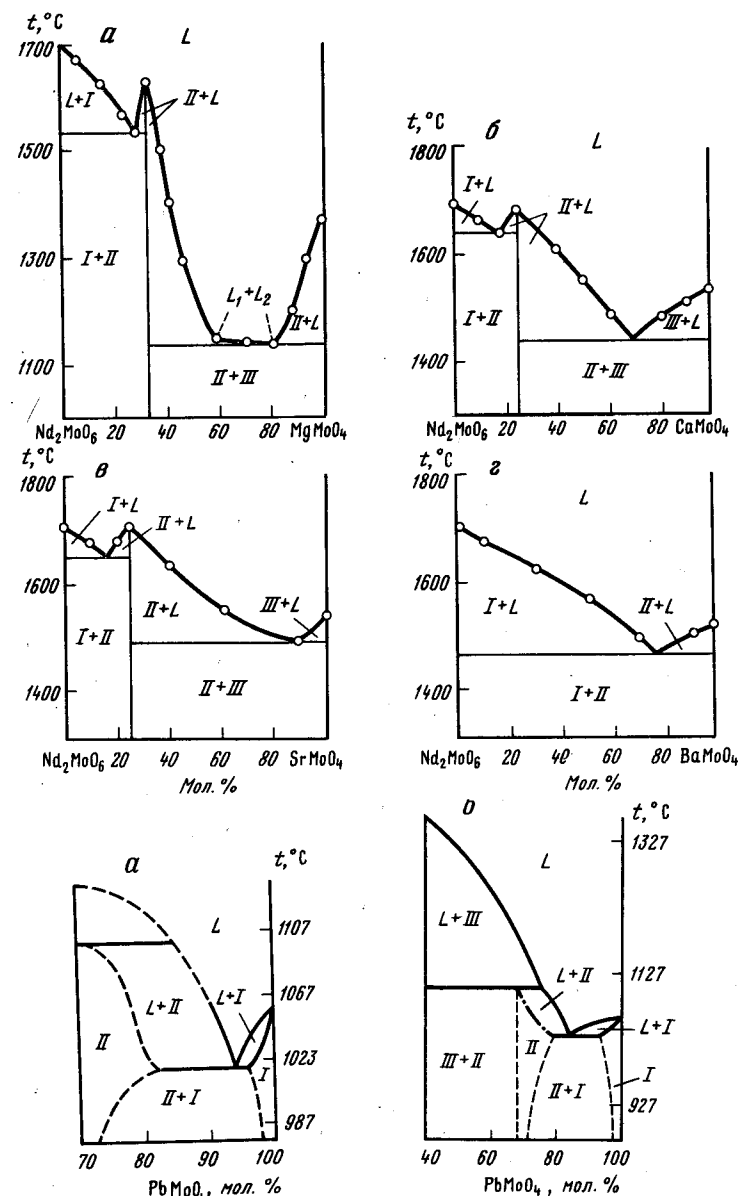


Рис.3.20. Фазовые диаграммы систем $\text{AMoO}_4\text{-Nd}_2\text{MoO}_6$ для $A = \text{Mg}$ (а), Ca (б), Sr (в) и Ba (г)

Рис.3.21. Участки диаграмм систем $\text{PbMoO}_4\text{-Ln}_2\text{MoO}_6$ для $\text{Ln} = \text{Nd}$ (а) и Sm (б)

I - PbMoO_4 ; II - $\text{Pb}_x\text{Ln}_{2(1-x)}\text{Mo}_4\text{O}_{2(1-x)}$; III - $\text{PbSm}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$

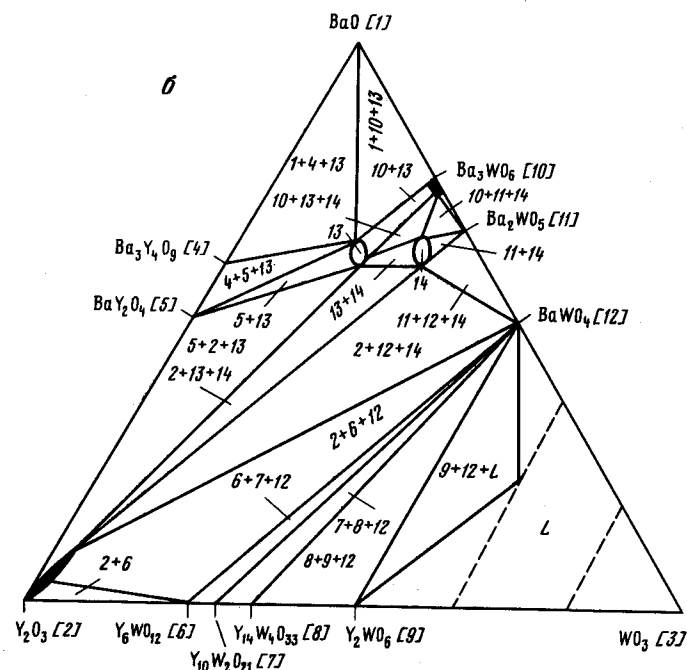
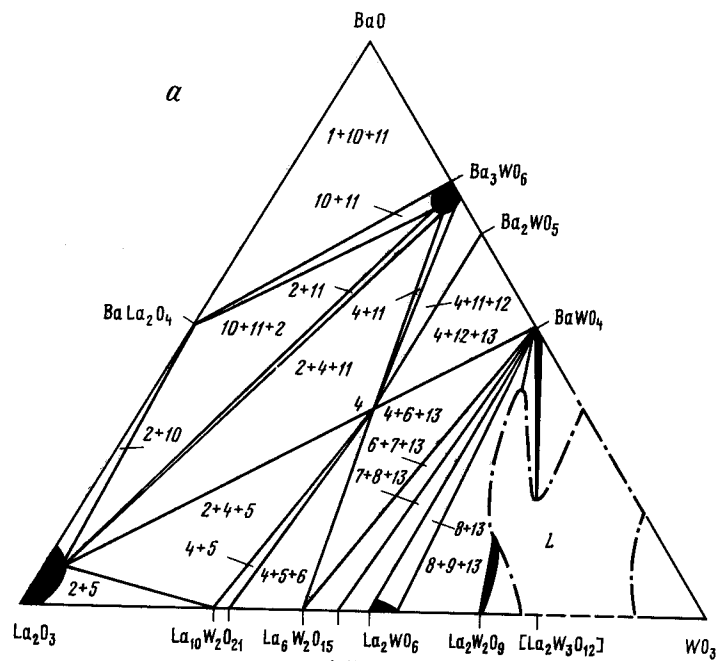


Рис.3.22. Изотермические сечения при 1200°C систем BaO-Ln₂O₃-WO₃ для Ln = La (а) и Y (б)

Рис.3.23. Изотермическое сечение системы SrO-La₂O₃-WO₃
 1 - Sr₉La₂W₄O₂₄; 2 - Sr₃La₂W₂O₁₂;
 3 - SrLa₂WO₇; 4 - SrLa₄(WO₄)₇;
 5 - La₁₀W₂O₂₁; 6 - La₆W₂O₁₅; 7 - La₂WO₆;
 8 - La₁₄W₈O₄₅; 9 - La₂W₂O₉;
 10 - La₂(WO₄)₃; 11 - La₁₀W₂₂O₈₁;
 12 - Sr₃WO₆; 13 - Sr₂WO₅; 14 - SrWO₄

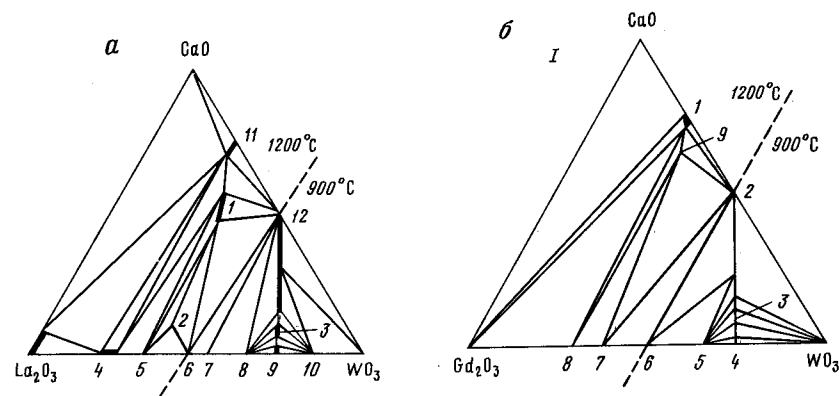
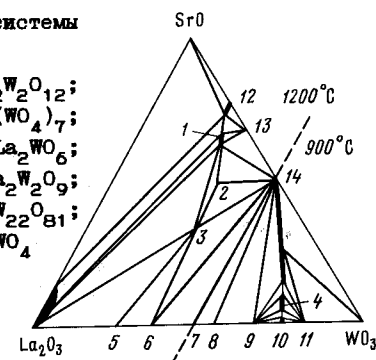


Рис.3.24. Изотермические сечения систем CaO-Ln₂O₃-WO₃ для Ln = La (а) и Gd (б)
 а: 1 - Ca₃La₂W₂O₁₂; 2 - CaLa₉W₄O_{26.5}; 3 - CaLa₄(WO₄)₇; 4 - La₁₀W₂O₂₁; 5 - La₆W₂O₁₅; 6 - La₂WO₆; 7 - La₁₄W₈O₄₅; 8 - La₂W₂O₉;
 9 - La₂(WO₄)₃; 10 - La₁₀W₂₂O₈₁; 11 - Ca₃WO₆; 12 - CaWO₄;
 б: 1 - Ca₃WO₆; 2 - CaWO₄; 3 - CaGd₄(WO₄)₇; 4 - Gd₂(WO₄)₃; 5 - Gd₂W₂O₉; 6 - Gd₂WO₆; 7 - Gd₁₄W₈O₄₃; 8 - Gd₁₀W₂O₂₁; 9 - Ca₉Gd₂W₄O₂₄. I - трехфазные области

гомогенности. Для фаз состава 6:1:3 отмечалось превращение твердых растворов с изменением симметрии от ромбоэдрической до кубической (структура, родственная перовскиту) [193].

Соединения состава 6:1:3 получены для РЗЭ от Nd до Lu, соединения 3:1:1 - для РЗЭ от Sm до Lu [189,190,193].

Система SrO-La₂O₃-WO₃ при 1200°C (рис.3.23) характеризуется наличием полей кристаллизации тройных оксидов SrLa₂WO₇ (1:1:1), Sr₃La₂W₂O₁₂ (3:1:2) и Sr₉La₂W₄O₂₄ (9:1:4) и ряда двойных оксидов, образующихся в бинарных системах на сторонах концентрационного треугольника, причем вольфрамат стронция SrWO₄ имеет широкую об-

Т а б л и ц а 3.10

Состав соединений, полученных в системах $\text{AO-In}_2\text{O}_3\text{-}3\text{O}_3$

A	Э	La	Pr	Nd	Sm	Eu
Ca	Mo	1-4,6	2,3,6,15	2,3,6,15	2,3,6,15	6,15
	W	1,2,5,15	2,5,15	2,5,15	2,5,15	2,5,15
Sr	Mo	1-7	2,3,6,15	2,3,6,15	2,3,6,15	3,6,15
	W	1,2,5,14,15	2,5,14,15	2,5,15	2,5,15	2,5,15
Ba	Mo	1-4,7-10	2,3,6,11	2,3,11,12	11,12	11,12
	W	2,14	12	12,13	12,13	12,13

Обозначение фаз: 1 - $\text{A}_{0,5}\text{In}_3(\text{O}_4)_5^*$, 2 - $\text{AIn}_4(\text{O}_4)_7^*$, 3 - $\text{A}_3\text{In}_2(\text{O}_4)_6^*$, 4 - $\text{A}_2\text{In}_3(\text{O}_4)_5^*$, 5 - $\text{A}_3\text{In}_2(\text{O}_4)_6^*$, 6 - $\text{AIn}_6(\text{O}_4)_{11}^*$, 7 - $\text{A}_3\text{In}_4(\text{O}_4)_9^*$, 8 - $\text{AIn}_2(\text{O}_4)_5^*$, 9 - $\text{AIn}_2(\text{O}_4)_5^*$, 10 - $\text{AIn}_2(\text{O}_4)_5^*$, 11 - $\text{AIn}_2(\text{O}_4)_5^*$, 12 - $\text{AIn}_2(\text{O}_4)_5^*$, 13 - $\text{AIn}_2(\text{O}_4)_5^*$, 14 - $\text{AIn}_2(\text{O}_4)_5^*$, 15 - $\text{AIn}_2(\text{O}_4)_5^*$.

* Соединения имеют протяженные области гомогенности, состав

ласть гомогенности, вытянутую вдоль разреза $\text{SrWO}_4\text{-La}_2(\text{WO}_4)_3$ [163]. На этом разрезе при температурах ниже 1050°C образуются также два типа твердых растворов ориентировочных составов $\text{Sr}_{0,5}\text{La}_3(\text{WO}_4)_5$, $\text{SrLa}_4(\text{WO}_4)_7$ [163].

Соединения состава 1:1:1 получены в системах с оксидом стронция для РЗЭ от La до Nd, состава 3:1:2 - для РЗЭ от La до Gd, состава 9:1:4 - для РЗЭ от La до Lu (табл.3.10).

В системе $\text{CaO-Ln}_2\text{O}_3\text{-}3\text{O}_3$ получены тройные оксиды $\text{Ca}_3\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$ (3:1:2), $\text{Ca}_5\text{Ln}_2\text{W}_8\text{O}_{38}$ (5:6:8) и $\text{CaLa}_9\text{W}_{25,5}\text{O}_{125,5}$ (2:9:8), а также вольфраматы $\text{Ca}_{0,5}\text{Ln}_3(\text{WO}_4)_5$ и $\text{CaLa}_4(\text{WO}_4)_7$. Из тройных оксидов заметную область гомогенности имеет фаза 3:1:2, которая расположена вдоль разреза $\text{Ca}_3\text{WO}_6\text{-La}_2\text{WO}_6$; двойные вольфраматы имеют область однородности, вытянутую вдоль разреза $\text{CaWO}_4\text{-Ln}_2(\text{WO}_4)_3$; протяженные твердые растворы в тройной системе имеют также La_2WO_6 , CaWO_4 , $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ и Ca_3WO_6 (рис.3.24).

В системе $\text{CaO-Gd}_2\text{O}_3\text{-}3\text{O}_3$ (рис.3.24) тройные оксиды имеют составы $\text{Ca}_9\text{Gd}_2\text{W}_{24}\text{O}_{24}$ (9:1:4) и $\text{CaGd}_4(\text{WO}_4)_7$, причем последний распадается в твердой фазе при температуре ниже 1200°C .

О фазообразовании в системах $\text{AO-In}_2\text{O}_3\text{-}3\text{O}_3$

В субсолидусной области тройных систем фазовые отношения определяются местонахождением образца в тройной системе и кристаллохимическими свойствами катионов, входящих в состав соединений.

1. В областях с повышенным содержанием оксида щелочноземельного элемента кристаллизуются фазы со структурами, родственными струк-

Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
6							
3,15	3,15	15	15	15			
3,15	15	15	15	15	15	15	
2,5,15	15	15	15	15	15		
11,13	11,13	11,13	11,13	11	11	11	11
12,13	12,13	12,13	12,13	12,13	12,13	12,13	12,13

$\text{AIn}_2(\text{O}_4)_4^*$, 4 - $\text{AIn}_8(\text{O}_4)_{13}^*$, 5 - $\text{A}_3\text{In}_2\text{O}_{12}^*$, 6 - $\text{AIn}_6\text{O}_{22}^*$, 7 - $\text{A}_2\text{In}_2(\text{O}_4)_5^*$, 11 - $\text{AIn}_4(\text{O}_4)_9^*$, 12 - $\text{AIn}_{2/3}\text{O}_6^*$, 13 - $\text{A}_3\text{In}_2\text{O}_9^*$.

указан ориентировочно.

туре перовскита. Вероятность образования соединений, относящихся к структурной группе перовскита, уменьшается в рядах: $\text{Ba} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ca}$ (понижается устойчивость для A^{2+} КЧ 12), $\text{W} \rightarrow \text{Mo}$ (понижается устойчивость для Э^{6+} КЧ 6), $\text{La} \rightarrow \text{Lu}$ (при $\text{KЧ}_{\text{Ln}^{3+}} > 8$), $\text{Lu} \rightarrow \text{La}$ (при $\text{KЧ}_{\text{Ln}^{3+}}$

6) с одновременным понижением симметрии элементарных ячеек и термической стойкости соединений. Так, в системах с Ba к фазам с перовскитоподобной структурой относятся твердые растворы на основе двойного оксида (Ba_3O_6) и тройных оксидов $\text{Ba}_3\text{Ln}_{2/3}\text{O}_6$ для $\text{Ln}=\text{Pr-Lu, Y}$ и $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{O}_9$ для $\text{Ln}=\text{Sm-Lu, Y}$. В системах с Ca перовскитная (точнее, криолитная) фаза является только твердым раствором на основе Ca_3O_6 , причем в молибдатных системах она существует в узком температурном интервале. В этих системах ($\text{A}=\text{Ca}$ или Sr) удовлетворяются условия существования фаз со структурой слоистого перовскита. Такие соединения были получены в системах $\text{AO-In}_2\text{O}_3\text{-}3\text{O}_3$ для $\text{Ln}=\text{La-Gd}$ и имели состав $\text{A}_3\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$, а для $\text{Ln}=\text{La-Lu}$ они имели состав $\text{A}_9\text{Ln}_2\text{W}_{24}\text{O}_{24}$.

2. Соединения со структурой шеелита или производной от нее расположены в области с большим содержанием 3O_3 и представляют собой твердые растворы как на основе молибдатов и вольфраматов щелочноземельных металлов состава AEO_4 , молибдатов и вольфраматов РЗЭ составов $\text{In}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln}=\text{La-Tb}$), $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{Ln}=\text{La-Eu}$), так и на основе двойных молибдатов и вольфраматов состава $\text{xAEO}_4 \cdot \text{yIn}_2(\text{O}_4)_3$. В рядах Ca-Sr-Ba и La-Eu вероятность образования этих двойных солей уменьшается, так как увеличивается разница в размерах ионных радиусов A^{2+} и Ln^{3+} и возможность образования у соединений каркасной структуры шеелита затрудняется. Поэтому в системах $\text{CaWO}_4\text{-Ln}_2(\text{WO}_4)_3$

промежуточные соединения с шеелитоподобной структурой получены для $\text{Ln}=\text{La}-\text{Dy}$, в системах $\text{BaWO}_4-\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ - только для La. В других системах с Ba промежуточных соединений не получено, а в системах $x\text{BaMoO}_4-y\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ для $\text{Ln}=\text{Ce}-\text{Lu}$ синтезированы соединения состава $x:y=1:1$ со слоистой структурой, причем структурный тип $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ в данном случае уже не играет определяющей роли.

3. Области существования флюоритоподобных соединений расположены в тройных системах в областях с большим содержанием оксида РЗЭ (малым содержанием оксида щелочноземельных элементов). К ним относятся твердые растворы на основе двойных оксидов, образующихся в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ (содержащие более 50 мол.% Ln_2O_3); твердые растворы на основе тройных оксидов $\text{AlLn}_6\text{O}_{22}$, AlLn_2O_7 и др.

3.8. Строение соединений

В табл.3.10 указан состав соединений, которые были получены в системах $\text{A}2\text{O}_3-\text{Ln}_2(\text{O}_4)_3$. В структурном отношении они подразделяются на группы перовскита, флюорита, шеелита и $\text{BaLn}_2(\text{MoO}_4)_4$.

Т а б л и ц а 3.11

Параметры элементарных ячеек фаз $\text{AlLn}_4(\text{WO}_4)_7$ [163,164]

Состав		$t_{\text{зак}},$ °C	Параметр элементарной ячейки, Å				Характер плавления
A	Ln		a	b	c	β , град	
Ca	La	1000	12,13	11,83	33,74	98,65	Инконгруэнтный
	Pr	1000	12,02	11,60	33,19	99,15	
	Nd	1000	11,96	11,54	33,02	99,00	
	Sm	1000	11,98	11,49	32,97	98,95	Распад в тв. фазе
	Eu*	1100	11,83	11,45	32,91	98,70	
	Gd*	1100	11,79	11,40	32,78	98,24	
Ba	Tb*	1100	11,77	11,36	32,78	98,62	Инконгруэнтный
	La	800	12,18	12,03	33,77	98,36	
	Sr	800	12,17	11,92	33,98	99,00	
	Pr	1000	12,09	11,77	33,71	98,70	>>
	Nd	1000	12,06	11,71	33,35	98,62	
	Sm	1000	11,98	11,64	33,27	98,50	
	Eu	1100	11,96	11,58	33,15	98,50	Распад в тв. фазе
	Gd*	1100	11,94	11,52	32,97	98,42	
Pb	La	800	12,13	11,85	33,97	98,25	Инконгруэнтный

* Твердые растворы распадаются по перитектоидной реакции, остальные - по перитектической.

Соединения с шеелитоподобной структурой

Двойные молибдаты и вольфраматы со структурами, производными от структуры шеелита, получены для РЗЭ начала и середины ряда (табл. 3.11). Кристаллические структуры их не решены, составы указаны ориентировочно. Выбор элементарных ячеек для $\text{BaLa}_2(\text{WO}_4)_7$ [163] и $\text{Ca}_{0,5}\text{La}_3(\text{WO}_4)_5$ [164] выполнен по монокристаллам, в остальных случаях - методом гомологии до удовлетворительного индирования слабых сверхструктурных линий на рентгенограммах образцов. Такое индирование, конечно, можно рассматривать лишь как первое приближение, поскольку оно дает только представление о сходстве или различии типов сверхструктуры у соединений.

Термическая стойкость соединений с шеелитоподобной структурой невелика: все они распадаются по перитектической реакции, а в вольфрамовых системах при $\text{A}=\text{Ca}$, $\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Tb}$ - в твердой фазе при температурах 1100-1200°C.

Соединения состава $\text{BaLn}_2(\text{MoO}_4)_4$

Соединения состава $\text{BaLn}_2(\text{MoO}_4)_4$ образуются в ряду РЗЭ от Ce до Lu, характер плавления их меняется от конгруэнтного ($\text{Ln}=\text{Pr}-\text{Gd}$) до инконгруэнтного ($\text{Ln}=\text{Tb}-\text{Ho}$) и распада в твердой фазе ($\text{Ln}=\text{Er}-\text{Lu}$) [170,172,196-200,205]. Симметрия элементарной ячейки меняется от моноклинной ($\text{Ln}=\text{Ce}-\text{Dy}$; пр.гр. $C2/c$; $Z=4$) до триклинной ($\text{Ln}=\text{Ho}-\text{Lu}$; пр.гр. $P\bar{1}$; $Z=2$). Этот результат получен после выполнения структурных исследований соединений с $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Gd}, \text{Ho}$.

На рис.3.25 приведена проекция структуры $\text{BaLn}_2(\text{MoO}_4)_4$ на плоскость XOZ. Основой композиции являются ячеистые сотовидные слои, параллельные (002) и составленные из восьмигранников GdO_8 и тетраэдров MoO_4 . Каждый полиэдр GdO_8 связан по ребрам с тремя другими. Строение $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ можно рассматривать как структуру со слоями на "шипах" [84], однако свободные вершины тетраэдров значительно удалены друг от друга, что еще более усиливает слоистый характер структуры, обеспечивает весьма совершенную спайность по (001).

Рис.3.25. Проекция кристаллической структуры $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ на плоскость XOZ
1 - $Z=0$; 2 - $Z=1/2$

Триклинное искажение $\text{BaHo}_2(\text{MoO}_4)_4$ проявляется в изменении координаты x, причем в наибольшей степени это наблюдается у катионов Ba, Ho, Mo [7].

С уменьшением ионного радиуса РЗЭ уменьшается гофрировка катионных слоев по (001); сокращаются средние расстояния Ln-O, Ln-Mo, Ln-Ln, а также расстояния между атомами бария и кислорода, которые не контактируют с атомами РЗЭ; происходит попарное сближение тетраэдров MoO_4 , т.е. отмечена тенденция к димеризации обоих сортов тетраэдров; возрастает искаженность восьмигранников ввиду сближения размеров ионов редкоземельных элементов к нижней границе устойчивости КЧ 8.

Т а б л и ц а 3.12

Параметры элементарных ячеек $\text{BaLn}_2(\text{MoO}_4)_4$ [205]

Ln	a	b	c	α	β	γ
	\AA			град		
Ce	5,364	12,889	19,520		90,833	
Pr	5,354	12,851	19,504		90,927	
Nd	5,352	12,802	19,455		91,057	
Sm	5,296	12,715	19,413		91,283	
Eu	5,278	12,700	19,382		91,34	
Gd	5,261	12,644	19,360		91,47	
Tb	5,244	12,609	19,355		91,47	
Dy	5,228	12,576	19,326		91,637	
Y	5,222	12,548	19,302		91,707	
Ho	5,216	6,789	19,388	89,35	91,72	112,60
Er	5,198	6,768	19,355	89,33	91,74	112,50
Tm	5,187	6,761	19,350	89,35	91,75	112,54
Yb	5,180	6,754	19,344	89,32	91,77	112,52
Lu	5,177	6,744	19,323	89,28	91,81	112,52

В табл.3.12 даны параметры решеток соединений состава $\text{BaLn}_2(\text{MoO}_4)_4$. Результаты структурных исследований подтверждены данными ИК- и КР-спектроскопии [205].

Соединения с перовскитоподобной структурой

Многие из соединений, образующихся в системах $\text{AO-In}_2\text{O}_3\text{-}\text{BO}_3$, имеют кристаллические структуры, производные от структуры перовскита: $\text{A}_2\text{In}_{2/3}\text{BO}_6$, $\text{A}_3\text{In}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$, $\text{A}_9\text{In}_2\text{W}_4\text{O}_{24}$, $\text{A}_3\text{In}_2\text{BO}_9$ и др. [200-203]. К этой структурной группе относятся продукты изо- и гетеро-валентного замещения в кристаллических структурах указанных соединений: $\text{A}_2\text{M}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{WO}_6$, $\text{A}_{2-x}\text{A}'_x(\text{M}_{0,5}\text{In}_{0,5})\text{WO}_6$, $\text{La}_{2/3}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$, $\text{Sr}_2\text{In}(\text{Mg}_2\text{W}_2)\text{O}_{12}$, $\text{Sr}_2\text{La}(\text{Mg}_2\text{W}_2)\text{O}_{12}$ и др. [207-212].

Структура перовскита ABO_3 допускает наличие вакансий в позициях А и В. К числу соединений, имеющих вакансии в подрешетке В, относятся $\text{A}_2\text{In}_{2/3}\text{P}_{1/3}\text{BO}_6$, $\text{A}_8\text{AlIn}_2\text{PW}_4\text{O}_{24}$ или $\text{A}_2\text{A}_{1/4}\text{In}_{1/2}\text{P}_{1/4}\text{WO}_6$, $\text{A}_3\text{In}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$ или $\text{A}_{3/2}\text{LaP}_{1/2}\text{WO}_6$; вакансии в подрешетке А имеет $\text{La}_{2/3}\text{P}_{1/3}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$. Наличие вакансий и расположение различных катионов в одной кристаллографической позиции приводят к различным типам искажений элементарной ячейки перовскита и многократному ее увеличению. В табл.3.13 даны параметры элементарных ячеек тройных оксидов.

Т а б л и ц а 3.13

Параметры элементарных ячеек (X) тройных оксидов редкоземельных металлов, РЗЭ, Mo(VI) или W(VI)

Элемент	Сингония	a	b	c	Литература
1	2	3	4	5	6

Соединения состава $\text{Sr}_9\text{Ln}_2\text{W}_4\text{O}_{24}$ [190,191]

La	Тетрагональная	11,644(2)		16,335(4)	
Pr	>>	11,597(2)		16,343(5)	
Nd	>>	11,598(2)		16,293(6)	
Sm	Гексагональная	9,957(4)		19,045(7)	
	Тетрагональная	11,666(2)		16,498(5)	
Eu	Гексагональная	9,955(3)		19,040(5)	
	Тетрагональная	11,653(2)		16,479(5)	
Gd	Гексагональная	9,953(3)		19,035(6)	
	Тетрагональная	11,646(1)		16,474(4)	
Tb	Гексагональная	11,618(3)		14,404(6)	
Dy	>>	11,627(3)		14,352(7)	
Ho	Кубическая	8,231(2)			
Er	Тетрагональная	11,636(3)		16,458(8)	
Tm	>>	11,619(3)		16,430(8)	
Yb	>>	11,617(3)		16,423(8)	
Lu	>>	11,622(4)		16,438(9)	
Y	>>	11,642(3)		16,465(6)	

Соединения состава $\text{Ca}_9\text{Ln}_2\text{W}_4\text{O}_{24}$ [188,191]

Nd	Тетрагональная	11,125(1)		16,421(3)	
Sm	>>	11,106(2)		16,393(3)	
Eu	>>	11,089(1)		16,373(3)	
Gd	>>	11,076(1)		16,361(2)	
Tb	>>	11,061(1)		16,380(3)	
Dy	>>	11,047(2)		16,373(4)	

Т а б л и ц а 3.13 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
Соединения состава $Ba_2In_{2/3}WO_6$ [193]					
Pr	Кубическая	8,514			
Nd	>>	8,485			
Sm	>>	8,450			
Eu	>>	8,433			
	Гексагональная	4×5,918	4×7,828		
Gd	Кубическая	8,426			
	Гексагональная	4×5,912	4×7,820		
Tb	Кубическая	8,403			
	Гексагональная	4×5,897	4×7,801		
Dy	Кубическая	8,389			
	Гексагональная	4×5,888	4×7,791		
Ho	Кубическая	8,380			
	Гексагональная	4×5,880	4×7,781		
Er	Кубическая	8,369			
	Гексагональная	4×5,879	4×7,769		
Tm	Кубическая	8,351			
	Гексагональная	4×5,863	4×7,760		
Yb	Кубическая	8,344			
	Гексагональная	4×5,855	4×7,748		
Lu	Кубическая	8,331			
	Гексагональная	4×5,849	4×7,739		
Y	Кубическая	8,372			
	Гексагональная	4×5,881	4×7,778		
Соединения состава $Ca_3In_2W_{12}O_{12}$ [190,191]					
La*1	Гексагональная	9,755(1)	55,45(1)		
Pr	>>	9,690(1)	55,22(1)		
Nd	>>	9,665(1)	55,07(1)		
Sm	>>	9,622(1)	54,84(1)		
Eu*2	>>	9,612(1)	54,75(1)		
Gd*3	>>	9,595(1)	54,65(1)		
Tb*1	>>	9,574(1)	54,52(1)		
Dy*1	>>	9,560(1)	54,48(1)		
Ho*1	>>	9,544(1)	54,36(1)		
Er*1	>>	9,528(1)	54,27(1)		
Tm*4	>>	9,517(1)	54,21(1)		
Yb*4	>>	9,505(1)	54,15(1)		
Lu*4	>>	9,498(1)	54,08(1)		
Y*4	>>	9,539(1)	54,31(1)		

Т а б л и ц а 3.13 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
Соединения состава $Sr_3In_2W_{12}O_{12}$ [190,191]					
(состав указан в мол.% Sr_3WO_6 в системе Sr_3WO_6 - Ln_2WO_6)					
La(50)*1	Гексагональная	9,947(1)		56,71(1)	
Pr(55)	>>	9,940(1)		56,69(1)	
Nd(57)*5	>>	9,438(1)		56,68(1)	
Sm(60)*6	>>	9,431(1)		56,67(1)	
Соединения состава $SrLn_2WO_7$ [190]					
La	Моноклинная	8,826(3)	12,674(4)	5,722(1)	105,16(2)
Pr	>>	8,711(6)	12,521(7)	5,731(2)	105,26(5)
Nd	>>	8,684(5)	12,45(1)	5,713(2)	105,4(1)
Соединения состава $BaLn_2WO_7$ [187]					
La	Моноклинная	8,857(4)	12,872(7)	5,830(2)	105,16(2)
Соединения состава $Ba_3In_2MoO_9$ [191]					
Sm	Ромбическая	8,624	8,683	4,312	
Eu	Тетрагональная	8,595		4,300	
Gd	Кубическая	4,287			
Tb	>>	4,279			
Dy	Тетрагональная	8,524		4,261	
Ho	>>	8,502		4,251	
Er	>>	8,476		4,238	
Tm	>>	8,454		4,227	
Yb	>>	8,435		4,218	
Lu	>>	8,422		4,211	
Sc	Кубическая	8,229			
Соединения состава $A_2M_{0,5}In_{0,5}WO_6$ [208]					
(A=Ba, M=Li(Na))					
La	Кубическая	8,390	(8,478)		
Nd	>>	8,369	(8,348)		
Sm	>>	8,359	(8,419)		
Gd	>>	8,338	(8,399)		
Y	>>	8,308	(8,368)		
Sc	>>	8,171	(8,248)		
(A=Sr, M=Li)					
La	Кубическая	8,107			
Nd	>>	8,093			

Т а б л и ц а 3.13 (окончание)

1	2	3	4	5	6
Sm	>>	8,092			
Gd	>>	8,122			
Y	>>	8,095			

(A=Sr, M=Na)

La	Кубическая	2*8,200			
Nd	>>	2*8,189			
Sm	Моноклинная	5,779	5,877	8,215 ^{*7}	
Gd	>>	5,774	5,858	8,198 ^{*7}	
Y	Ромбическая	5,761	5,816	8,171	

Соединения состава $AlnMo_4O_{22}$ [186]

(A=Ca(Sr))

La	Кубическая	11,21	(11,26)
Pr	>>	11,08	(11,11)
Nd	>>	11,003	(11,048)
Sm	>>	10,916	(10,950)
Gd	>>	10,842	
Ba	>>	10,77	(10,77)

(A=Ba)

Ce	Кубическая	10,79
Pr	>>	10,06

Соединения состава $Ba_3LaInW_2O_{12}$ [211]

So	5,724	27,85
Lu	5,795	27,98
Yb	5,801	27,99

Соединения состава $Ba_4InReWO_{12}$ [212]

So	5,755	27,85
Lu	5,817	28,055
Yb	5,819	28,065

Из общих кристаллографических закономерностей для ряда соединений авторами работ [201-204, 207-212] предложены варианты их строения. Соединения состава $Ba_2In_{2/3}W_{1/3}O_6$ (In=Ba-Lu, Y) имеют ромбоэдрическую элементарную ячейку, структура, по [193], образована из трех октаэдров, имеющих общие грани. Эти группы связаны друг с другом посредством трех октаэдров, имеющих общие вершины. В этом блоке средний октаэдр вакантный. Атомы бария расположены между слоями из вышеуказанных октаэдров.

Соединения состава $Ba_3In_2WO_9$ получены для РЗЭ от Sm до Lu [191, 195]. Слабая интенсивность сверхструктурных отражений на их рентгенограммах указывает на вероятную дефектность перовскитного каркаса, а не на упорядочение катионов Ba, In, W. По характеру расщепления линий субъячейки определен тип искажений элементарной ячейки (табл.3.13).

Соединения состава $A_9In_2W_4O_{24}$ получены для РЗЭ от Pr до Er, Y при A=Ca [186, 189] и от La до Lu, Y при A=Sr [191, 203].

В структурном отношении эти соединения принадлежат к группе перовскитов с октаэдрическими катионными вакансиями и могут рассматриваться как продукт гетеровалентного замещения ($3A^{2+}=2Ln^{3+}+O$) 25% катионов A^{2+} в соединениях $A_3WO_6=A_{12}W_4O_{24}$.

По симметрии элементарные ячейки соединений подразделяются на 4 группы.

1. Соединения с In=La-Nd при A=Sr и In=Nd-Dy при A=Ca имеют тетрагональную сингонию (табл.3.13). Линейный характер кривых зависимости параметра с решеток от величины ионных радиусов РЗЭ у $Ca_9In_2W_4O_{24}$ нарушается при переходе от Gd к Tb [188]. Это связывается с вероятным изменением характера заполнения кристаллографических позиций катионами Ca^{2+} и Ln^{3+} . У соединения с In=Gd отмечен полиморфизм с температурой обратимого полиморфного превращения 1380°C, α -фаза не закалена.

2. Группа соединений с A=Sr и In=Sm-Gd характеризуется полиморфизмом. Температуры полиморфных превращений находятся в интервале 1050-1150°C. Низкотемпературные β -фазы имеют тригонально искаженную перовскитоподобную субъячейку, α -фазы отнесены к кубической сингонии [202], а в работе [191] указана тетрагональная сингония.

3. Соединения A=Sr и In=Tb, Dy имеют тригональную субъячейку.

4. Для тройных оксидов с A=Sr и In=Ho-Lu, Y в работах [191, 203] указана элементарная ячейка, аналогичная соединениям второй группы (табл.3.13), но на их рентгенограммах не индицируется ряд слабых диффузных рефлексов.

На монокристаллах $Ca_9Gd_2W_4O_{24}$, полученных методом из раствора в расплаве $CaCl_2$, решена кристаллическая структура [191]. В элементарной ячейке соединения (пр.гр. $I4_1/a$; Z=4) содержится по два независимых сорта атомов вольфрама и кальция, занимающих частные по-

*1 1700°C, конгруэнтное плавление; *2 1380°C, распад в твердой фазе; *3 1140°C, распад в твердой фазе; *4 соединения получены при давлении 60 кбар; *5 1340°C, распад в твердой фазе; *6 1210°C, распад в твердой фазе; *7 Угол $\beta=90,1^\circ$.

зиции с КЧ атомов W, равным 6 (слабоискаженные октаэдры), и с КЧ атомов Ca(1) – 10, атомов Ca(2) – 12 (кубооктаэдр). В общих позициях находятся два независимых сорта атомов M(1) и M(2) ($M=0,75Ca+0,25Gd$, расположенных статистически) с КЧ 8 (двухшапочная тригональная призма) у M(1). Полиэдры атомов M(2) имеют сложную конфигурацию. Кристаллохимическая формула соединения $\{Ca_{8}^{VIII}Ca_{4}^{XII}W_{16}^{VI}O_{96}\}(M_{16}^{VIII}W_{8}^{VI}O_{96})$.

В структуре можно выделить каркас, образованный октаэдрами атомов вольфрама, соединенных вершинами и ребрами с восьмивершинниками M(1). Пустоты каркаса заполнены атомами Ca и M(2). Часть кубооктаэдрических пустот остается вакантной. Атомы Ca(1), Ca(2) и пустоты чередуются вдоль оси z следующим образом: Ca(2), Ca(1), П, Ca(1). Атомы M(2) полностью заполняют пустоты каркаса, расположенные винтообразно вдоль оси z.

Соединения состава $A_3Ln_2W_2O_{12}$ ($A=Ca, Sr$) получены при $A=Ca$ для РЗЭ от La до Gd при обычном давлении и для всех РЗЭ при высоком ($P=4 \cdot 10^4$ атм), а при $A=Sr$ для $Ln=La-Eu$. В структурном отношении они относятся к классу гексагональных слоистых перовскитов ряда $A_nB_nO_{3n}$ с 24-слойной упаковкой слоев (пр.гр.РЗЭ) [188, 191, 2021]. Эти фазы имеют протяженные области гомогенности (до 20 мол.%) вдоль разрезов $A_3WO_6-Ln_2WO_6$. В системах, содержащих Sr, состав рассматриваемых фаз при переходе от La к Eu сдвигается по разрезу $Sr_3WO_6-Ln_2WO_6$ в сторону Sr_3WO_6 . Замещение части атомов РЗЭ с КЧ 12 в этих соединениях на стронций с большим размером ионного радиуса повышает, видимо, устойчивость кристаллической структуры.

Соединения $A_3La_2W_2O_{12}$ ($A=Ca, Sr$) плавятся конгруэнтно при температурах около $1700^\circ C$. Отметим, что $Ca_3La_2W_2O_{12}$ имеет обратимое полиморфное превращение при $1340^\circ C$. Закалить α -фазу не удалось [191].

Соединения с флюоритоподобной структурой

Соединения состава ALn_2WO_7 получены в системе $BaO-La_2O_3-WO_3$ и в аналогичных системах с $A=Sr$, $Ln=La-Nd$. По монокристалльным данным решена кристаллическая структура $SrLa_2WO_7$ [190] и $BaLa_2WO_7$ [187]. Установлено, что соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр.гр.РЗЭ), а структура происходит от структуры флюорита. Исходная кубическая гранецентрированная решетка искажена из-за размещения по ее узлам катионов разного сорта. Для структуры характерно наличие изолированных октаэдров WO_6 двух типов. Атомы Sr(1), Sr(2), La(3), La(4) находятся в 11-вершинниках, La(1) и La(2) – в 9-вершинниках. Параметры элементарных ячеек соединений также даны в табл.3.13.

Соединения состава $ALn_6Mo_4O_{22}$ получены при изучении систем

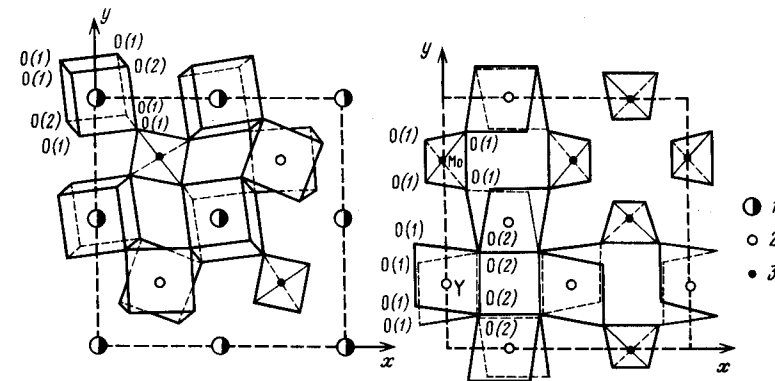


Рис.3.26. Проекция структуры $CdY_4Mo_3O_{16}$ на плоскость XYO
1 – (Gd+Y); 2 – Y; 3 – Mo

$AMoO_4-Ln_2MoO_6$ для $Ln=La-Gd$ ($A=Ca$); $Ln=La-Eu$ ($A=Sr$); $Ln=Ce, Pr$ ($A=Ba$) [182, 186]. Характер плавления соединений с $Ln=Nd$ конгруэнтный (около $1700^\circ C$), заметных областей гомогенности у них не обнаружено. Соединения имеют строение, производное от структуры флюорита. Последняя сохраняется и при замещении 1/4 атомов Mo на W [182]. Параметры элементарных ячеек соединений даны в табл.3.13.

Близкое к обсуждаемому строение имеет и $CdY_4Mo_3O_{16}$, для которого определена структура (пр.гр.РЗЭ). Показано, что элементарная ячейка может быть представлена в виде куба, образованного из восьми подрешеток со смещением начала координат на $a/2$. Атомы молибдена окружены атомами кислорода по тетраэдру, атомы Y и статистически расположенные 1/20d+1/2Y – по кубу, причем в последнем случае полиэдр искажен вдоль оси 3-го порядка (рис.3.26) [204].

Литература

1. Mellor J.W. A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. L.; N.-Y.; Toronto, 1931. Vol.11. 773 p.
2. Sillen L.G., Sundvall H. // Ark.kemi. A.1943. Bd.17. S.10–19.
3. Маер А.А., Провоторов М.В., Балашов В.А. // Успехи химии. 1973. Т.42. С.1788–1805.
4. Клевцов П.В., Клевцова Р.Ф. // Журн.структур.химии. 1977. Т.18. С. 421–437.
5. Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П., Луцки В.И. Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем. Новосибирск: Наука, 1978. 319 с.

6. Мохосов М.В., Алексеев Ф.П., Бутузинов В.Л. Двойные молибдаты и вольфраматы. Новосибирск: Наука, 1981. 137 с.
7. Трунов В.К., Ефремов В.А., Великодный Д.А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. Л.: Наука, 1986. 176 с.
8. Вёдокимов А.А., Трунов В.К., Сидим В.М. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 207. С. 1409-1412.
9. Вёдокимов А.А. Двойные вольфраматы щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1973. 17 с.
10. Клевцов П.В., Харченко Л.Д. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1968. Т. 4. С. 1985-1987.
11. Трунов В.К., Орлова А.С. // Там же. 1971. Т. 7. С. 1068.
12. Вёдокимов А.А., Трунов В.К. // Журн. неорганической химии. 1973. Т. 18. С. 3157.
13. Клевцов П.В., Ковеева Л.П., Клевцова Р.Ф. // Там же. 1969. Т. 5. С. 1844-1845.
14. Клевцов П.В., Ковеева Л.П. // Кристаллография. 1970. Т. 15. С. 57-61.
15. Ковеева Л.П. Высокотемпературная кристаллизация и некоторые свойства литий-калий-редкоземельных молибдатов и вольфраматов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 1972. 18 с.
16. Трунов В.К., Вёдокимов А.А. // Кристаллография. 1974. Т. 19. С. 994-997.
17. Вёдокимов А.А., Соколовский В.М., Трунов В.К. // Журн. неорганической химии. 1977. Т. 22. С. 846-848.
18. Трунов В.К., Вёдокимов А.А., Рыбакова Т.П., Березина Т.А. // Там же. 1979. Т. 24. С. 168-175.
19. Рыбакова Т.П. Фазовые диаграммы систем молибдат щелочного металла-молибдат редкоземельного элемента: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1974. 14 с.
20. Мохосов М.В., Кокот И.Ф., Луцки В.И., Кононенко И.С. // Журн. неорганической химии. 1970. Т. 15. С. 271-274.
21. Гетьман Е.И. Синтез и рентгенографическое изучение молибдата лантана, неодима и самария: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Донецк, 1969. 17 с.
22. Мохосов М.В., Кокот И.Ф., Кононенко И.С. // Журн. неорганической химии. 1970. Т. 15. С. 1684-1687.
23. Елисеев А.А., Вёдокимов А.А. // Неравновесные процессы в диэлектрических материалах. М.: МИРЭА, 1983. С. 197-202.
24. Савельева М.В. Физико-химическое исследование взаимодействия средних молибдатов лития, натрия и калия и редкоземельных элементов иттриевой подгруппы: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1969. 17 с.

25. Савельева М.В., Шатно И.В., Плющев В.В. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1969. Т. 12. С. 1179-1182.
26. Клевцов П.В., Протасова В.И., Харченко Л.Д., Клевцова Р.Ф. // Кристаллография. 1973. Т. 18. С. 833-835.
27. Савельева М.В., Шатно И.В., Плющев В.В., Котляр А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1969. Т. 12. С. 545-548.
28. Алексеев Ф.П. Исследование систем $R_2O_3-MoO_3$ и $M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$ в твердой фазе (иттриевая подгруппа): Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Донецк, 1971. 16 с.
29. Савельева М.В., Шатно И.В., Плющев В.В., Куперман О.М. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1973. Т. 9. С. 632-635.
30. Рыбакова Т.П., Трунов В.К. // Журн. неорганической химии. 1974. Т. 19. С. 1631-1636.
31. Савельева М.В., Шатно И.В., Плющев В.В. и др. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1969. Т. 2. С. 85-89.
32. Трошников В.К., Евдокимов А.А. // Rev. intern. hautes temp. et refract. 1973. Vol. 10. P. 109-122.
33. Карлов В.Н. Физико-химическое изучение систем, образуемых вольфраматами неодима, стронция и натрия: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1968. 19 с.
34. Роде Е.Я., Балагина Г.М., Иванова М.М., Карлов В.Н. // Журн. неорганической химии. 1968. Т. 13. С. 1451-1455.
35. Разгон Е.С., Амосов В.М., Плющев В.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1972. Т. 8. С. 1615-1619.
36. Роде Е.Я., Карлов В.Н., Иванова М.М. // Журн. неорганической химии. 1971. Т. 16. С. 1713-1716.
37. Роде Е.Я., Иванова М.М., Балагина Г.М., Резник Е.М. // Там же. С. 1407-1409.
38. Карлов В.Н., Роде Е.Я. // Там же. С. 1410-1412.
39. Карлов В.Н., Сорокина О.В. // Там же. 1973. Т. 18. С. 1663-1667.
40. Карлов В.Н., Сорокина О.В., Патомов В.И. и др. // Там же. С. 1475.
41. Карлов В.Н., Сорокина О.В. // Там же. 1971. Т. 16. С. 1735-1737.
42. Великодный Д.А. Двойные молибдаты и вольфраматы щелочных металлов с индием и скандием: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1975. 14 с.
43. Вёдокимов А.А., Трунов В.К. // Журн. неорганической химии. 1974. Т. 19. С. 1412-1413.
44. Рыбакова Т.П., Трунов В.К. // Там же. С. 1070-1072.
45. Рыбакова Т.П., Трунов В.К. // Там же. 1973. Т. 18. С. 484-488.
46. Савельева М.В., Шатно И.В., Плющев В.В., Антонова С.С. // Там же. 1970. Т. 15. С. 835-839.
47. Вобкова М.В. Условия образования и некоторые свойства двойных молибдатов редкоземельных элементов иттриевой подгруппы с рубидием и цезием: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1971. 18 с.

48. Трунов В.К. // Журн. неорганической химии. 1975. Т. 20. С. 1974-1978.
49. Рыбаков В.К. Двойные молибдаты и вольфраматы рубидия и цезия и редкоземельных элементов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1971. 15 с.
50. Рыбакова Т.П., Трунов В.К. // Журн. неорганической химии. 1973. Т. 18. С. 2583-2584.
51. Евдокимов А.А., Елисеев А.А., Мурсапов В.А., Хомченко Г.П. // Там же. 1981. Т. 26. С. 3098-3102.
52. Бобкова М.В., Шатно И.В., Плющев В.Е., Балашкина Т.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1971. Т. 14. С. 323-327.
53. Разгон Е.С. Физико-химическое исследование в области синтеза и некоторые свойства двойных вольфраматов редкоземельных и щелочных металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1971. 20 с.
54. Клевцов П.В., Козеева Л.П., Клевцова Р.Ф. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1974. Т. 10. С. 2234.
55. Новикова Э.М., Майер А.А., Табунченко О.Я. // Там же. 1973. Т. 9. С. 874-876.
56. Миронов К.Е., Иванникова Н.В., Павлюк А.А. // Там же. 1983. Т. 19. С. 422-426.
57. Трунов В.К., Рыбаков В.К. // Журн. неорганической химии. 1974. Т. 19. С. 347-352.
58. Трунов В.К. Двойные вольфраматы и молибдаты щелочных и редкоземельных элементов: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М., 1972. 34 с.
59. Козеева Л.П., Констанчук И.Г., Клевцов П.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1975. Т. 11. С. 2096.
60. Трунов В.К., Березина Т.А., Евдокимов А.А. и др. // Журн. неорганической химии. 1978. Т. 23. С. 2645-2649.
61. Zalkin A., Templeton D.H. // J. Chem. Phys. 1964. Vol. 40. P. 501-504.
62. Егорова А.Н., Провоторов М.В., Майер А.А. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1981. Т. 17. С. 1130-1133.
63. Клевцова Р.Ф., Белов Н.В. // Кристаллография. 1970. Т. 15. С. 43-46.
64. Salmon R., Casalot A., le Flem G., Hagenmuller P. // Mater. Rev. Bull. 1970. Vol. 5. P. 341-344.
65. Харченко Л.Д., Клевцов П.В. // Кристаллография. 1967. Т. 12. С. 1097-1101.
66. Клевцова Р.Ф., Харченко Л.Д., Борисов С.В. и др. // Там же. 1979. Т. 24. С. 446-454.
67. Ипатов В.И., Клевцова Р.Ф., Соловьева Л.П., Клевцов П.В. // Журн. структур. химии. 1982. Т. 23. С. 115-119.
68. Le Page Y., Strobel P. // Acta crystallogr. B. 1980. Vol. 36. P. 1919-1920.
69. Клевцова Р.Ф. // Кристаллография. 1975. Т. 20. С. 746-750.
70. Клевцов П.В., Козеева Л.П. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1969. Т. 5. С. 1842-1843.

71. Рыбаков В.К., Трунов В.К. // Журн. неорганической химии. 1969. Т. 14. С. 2889-2890.
72. Мохосоев М.В., Кривобок В.Н., Алейкина С.М. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1967. Т. 3. С. 1657-1660.
73. Шусей В.С., Бритман И.М., Шкловер Л.П. // Кристаллография. 1969. Т. 14. С. 118-120.
74. Голуб А.М., Асанязов К.М., Кисель Н.В., Мохосоев М.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1970. Т. 6. С. 170-173.
75. Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А., Козеева Л.П., Клевцов П.В. // Кристаллография. 1972. Т. 17. С. 768-772.
76. Клевцов П.В., Козеева Л.П., Павлюк А.А. // Там же. 1975. Т. 20. С. 1216-1220.
77. Клевцов П.В., Козеева Л.П. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1968. Т. 4. С. 1379-1381.
78. Стишн В.М., Трунов В.К. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 183. С. 129-132.
79. Соколовский В.М., Евдокимов А.А., Трунов В.К. // Журн. неорганической химии. 1977. Т. 22. С. 1499-1504.
80. Клевцов П.В., Козеева Л.П. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 185. С. 571-573.
- 80а. Балашов В.А., Слисская М.П., Зевин Л.С. и др. // Кристаллография. 1972. Т. 17. С. 1245-1246.
81. Клевцов П.В., Козеева Л.П., Харченко Л.Д., Павлюк А.А. // Там же. 1974. Т. 19. С. 552-559.
82. Борисов С.В., Клевцова Р.Ф. // Там же. 1968. Т. 13. С. 517.
83. Соколовский В.М., Евдокимов А.А., Трунов В.К. // Журн. неорганической химии. 1977. Т. 22. С. 1002-1004.
84. Клевцова Р.Ф., Клевцов П.В. // Кристаллография. 1970. Т. 15. С. 953-958.
85. Вфремов В.А., Трунов В.К., Великодный Д.А. // Журн. структур. химии. 1971. Т. 12. С. 731-735.
86. Бушнев Н.Н., Трунов В.К., Глинский А.Р. // Журн. неорганической химии. 1973. Т. 18. С. 2865-2866.
87. Клевцова Р.Ф., Козеева Л.П., Клевцов П.В. // Кристаллография. 1974. Т. 19. С. 89-94.
88. Клевцов П.В., Козеева Л.П. // Там же. 1976. Т. 21. С. 316-321.
89. Клевцова Р.Ф., Клевцов П.В. // Там же. 1972. Т. 17. С. 834.
90. Соловьева Л.П., Борисов С.В. // Там же. 1969. Т. 14. С. 613-616.
91. Клевцов П.В., Козеева Л.П., Харченко Л.Д. // Там же. 1975. Т. 20. С. 1210-1215.
92. Клевцов П.В., Харченко Л.Д. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1970. Т. 6. С. 1454-1456.
93. Польдинова Э.Н., Трунов В.К. // Журн. неорганической химии. 1970. Т. 15. С. 268-269.
94. Клевцов П.В., Козеева Л.П. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1968. Т. 4. С. 1147-1151.

95. Клевцова Р.Ф., Борисов С.В. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 177. С. 1333-1336.
96. Голуб А.М., Перепелица А.Н., Максим В.И., Агвэнязов К. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1971. Т. 14. С. 328-330.
97. Савельева М.В., Шатно И.В., Пляшев В.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1970. Т. 6. С. 1665-1669.
98. Трунов В.К., Кудин О.В. // Журн. неорганической химии. 1974. Т. 19. С. 3189-3190.
99. Мохосоев М.В., Гетьман Е.И., Алексеев Ф.П. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 185. С. 361-362.
100. Мохосоев М.В., Гетьман Е.И., Алексеев Ф.П. // Журн. неорганической химии. 1969. Т. 14. С. 3205-3210.
101. Протасова В.И., Харченко Л.Д., Клевцов П.В. // Там же. 1981. Т. 22. С. 3267-3270.
102. Рыбаков В.К., Стицки В.И. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 192. С. 369-371.
103. Рыбаков В.К., Трунов В.К. // Журн. неорганической химии. 1971. Т. 16. С. 1320-1325.
104. Трунов В.К., Рыбаков В.К. // Журн. структурной химии. 1971. Т. 12. С. 546-548.
105. Клевцова Р.Ф., Клевцов П.В. // Кристаллография. 1970. Т. 15. С. 466-470.
106. Клевцова Р.Ф., Винокуров В.А., Клевцов П.В. // Там же. 1972. Т. 17. С. 284-288.
107. Вфремов В.А., Трунов В.К., Великодный Д.А. // Там же. С. 1135-1138.
108. Клевцов П.В., Козеева Л.П., Клевцова Р.Ф. // Там же. 1976. Т. 21. С. 106-112.
109. Евдокимов А.А., Соколовский Б.М., Трунов В.К. // Журн. неорганической химии. 1976. Т. 21. С. 1968-1969.
110. Стицки В.И., Рыбаков В.К., Трунов В.К. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 194. С. 830-833.
111. Ипатов В.Н., Клевцова Р.Ф., Соловьева Л.П. // Кристаллография. 1976. Т. 21. С. 1121-1125.
112. Трунов В.К., Рыбаков В.К. // Журн. неорганической химии. 1974. Т. 19. С. 636-640.
113. Соколовский Б.М., Евдокимов А.А., Трунов В.К. // Там же. 1977. Т. 22. С. 835-837.
114. Вобкова М.В., Савельева М.В., Шатно И.В. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1972. Т. 15. С. 654-657.
115. Пляшев В.В., Разгон Е.С. // Журн. неорганической химии. 1974. Т. 19. С. 85-88.
116. Клевцов П.В., Козеева Л.П. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1976. №2, вып. 1. С. 91-95.

117. Харченко Л.Д., Клевцов П.В. // Кристаллография. 1972. Т. 17. С. 694-695.
118. Мохосоев М.В., Гетьман Е.И., Алексеев Ф.П. // Журн. неорганической химии. 1969. Т. 14. С. 2978-2981.
119. Клевцова Р.Ф., Волкова Л.М. // Кристаллография. 1972. Т. 17. С. 859-861.
120. Клевцов П.В., Перепелица А.П., Сенкевич А.В. // Там же. 1980. Т. 25. С. 624-627.
121. Клевцов П.В., Максим В.И., Клевцова Р.Ф., Голуб А.М. // Там же. 1976. Т. 21. С. 759-765.
122. Клевцов П.В., Перепелица А.П., Голуб А.М. // Там же. 1977. Т. 22. С. 771-774.
123. Клевцов П.В., Перепелица А.П., Голуб А.М. // Там же. 1978. Т. 23. С. 309-313.
124. Вфремов В.А., Великодный Д.А. // Там же. 1975. Т. 20. С. 287-292.
125. Клевцова Р.Ф., Козеева Л.П., Клевцов П.В. // Там же. С. 925-931.
126. Вфремов В.А., Трунов В.К., Березина Т.А. // Там же. 1982. Т. 27. С. 134-139.
127. Трунов В.К., Березина Т.А., Евдокимов А.А. и др. // Журн. неорганической химии. 1978. Т. 23. С. 2645-2649.
128. Вфремов В.А., Березина Т.А., Аверина И.М., Трунов В.К. // Кристаллография. 1980. Т. 25. С. 254-260.
129. Евдокимов А.А., Трунов В.К., Березина Т.А. и др. // Журн. неорганической химии. 1979. Т. 24. С. 936-940.
130. Hong M.Y.-P., Dwight N. // Mater. Res. Bull. 1974. Vol. 9. P. 775-780.
131. Вфремов В.А., Трунов В.К., Березина Т.А. // Кристаллография. 1982. Т. 27. С. 134-139.
132. Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П. // Журн. неорганической химии. 1969. Т. 14. С. 596-597.
133. Вфремов В.А. Кристаллохимия некоторых двойных солей с тетраэдрическими анионами BO_4 : Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1976. 20 с.
134. Вфремов В.А., Гижинский А.Р., Трунов В.К. // Кристаллография. 1975. Т. 20. С. 138-141.
135. Трунов В.К., Рыбакова Т.П. // Журн. неорганической химии. 1971. Т. 16. С. 277.
136. Трунов В.К., Рыбакова Т.П. // Там же. 1970. Т. 15. С. 3028-3030.
137. Клевцов П.В., Козеева Л.И., Протасова В.И. и др. // Кристаллография. 1975. Т. 20. С. 57-62.
138. Васильев Е.В., Евдокимов А.А., Вфремов В.А. и др. // Журн. прикладной спектроскопии. 1978. Т. 29. С. 846-849.
139. Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 213. С. 1337-1340.

140. Лазорьяк Б.И., Вфремов В.А., Гижинский А.Р.// Журн.неорган. химии.1979.Т.24.С.2668-2673.
141. Мохосоев М.В., Гетьман Е.И., Алексеев Ф.П., Лобода С.Н.// Изв. АН СССР.Неорган.материалы.1970.Т.6.С.1857-1860.
142. Алексеев Ф.П., Гетьман Е.И., Мохосоев М.В., Харченко Л.Д.// Журн.неорган.химии.1971.Т.16.С.162-165.
143. Вфремов В.А., Трунов В.К.// Кристаллография.1974.Т.19.С.989-993.
144. Лазорьяк Б.И. Структура и свойства некоторых молибдатов, вольфраматов и фосфатов щелочных и редкоземельных элементов: Автореф. дис. ... канд.хим.наук.М., 1982. 19 с.
145. Лазорьяк Б.И., Вфремов В.А.// Кристаллография.1981.Т.26.С.464-472.
146. Васильев Е.В., Евдокимов А.А., Елисеев А.А.// Современные материалы радиоэлектроники.М.:МИРЭА,1981.С.46-55.
147. Лазорьяк Б.И., Вфремов В.А.// Кристаллография.1986.Т.31.С.237-243.
148. Мохосоев М.В., Гетьман Е.И., Жигулина Н.С.// Там же.1969.Т.14.С.1043-1045.
149. Мохосоев М.В., Гетьман Е.И., Тетютина А.Ф.// Там же.1972.Т.17.С.2058-2059.
150. Мохосоев М.В., Гетьман Е.И., Кокот Н.Ф.// Изв.АН СССР.Неорган.материалы.1969.Т.5.С.1107-1108.
151. Ahrens L.M.// Geochim. et cosmochim. acta.1955.Vol.2.P.155-162.
152. Клевцова Р.Ф., Магарилл С.А.// Кристаллография.1970.Т.15.С.720-724.
153. Вфремов В.А., Кудин О.В., Великодный Ю.А. и др.// Журн.неорган.химии.1981.Т.26.С.2112-2116.
154. Клевцов П.В., Винокуров В.А., Клевцова Р.Ф.// Кристаллография.1973.Т.18.С.122-125.
155. Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А., Соловьева Л.П.// Тез.докл.V Всесоюз.совещ. по химии и технологии молибдена и вольфрама.Улан-Удэ,1983.С.5.
156. Трунов В.К., Ковба Л.М.// Журн.неорган.химии.1970.Т.15.С.831-834.
157. Ковба Л.М., Муравьева И.А., Трунов В.К., Спицын В.И.// Докл.АН СССР.1967.Т.175.С.1290-1292.
158. Балакирева Т.П., Провоторов М.В., Майер А.А.// Изв.АН СССР.Неорган.материалы.1985.Т.21.С.83-86.
159. Балакирева Т.П. Синтез и исследование свойств двойных молибдатов и вольфраматов бария-лантаноидов, свинца-лантаноидов, цезия-лантаноидов: Автореф. дис. ... канд.хим.наук.М.:МХТИ,1982. 19 с.

160. Евдокимов А.А., Мишин В.В., Смирнов С.А., Покровский А.Н.// Журн.неорган.химии.1984.Т.29.С.2898-2901.
161. Мишин В.В. Синтез и свойства фаз в системах $M_2O-Te_2O_3-BO_3$ ($M = Li, Na$; $Te = Mo, W$): Автореф. дис. ... канд.хим.наук.М.:МГУ,1986. 18 с.
162. Давыдова Н.Н. Фазовые отношения в системах $AO-Te_2O_3-MoO_3$ ($A = Ca, Sr$). Деп. в ВНИИТИ 14.07.87, №5070-В87.
163. Евдокимов А.А., Трунов В.К.// Журн.неорган.химии.1973.Т.18.С.2834-2840.
164. Евдокимов А.А., Трунов В.К.// Там же. С.3072-3077.
165. Chang L.Y.// J.Inorg. and Nucl.Chem.1969.Vol.31.P.2003-2010.
166. Сироткин В.П., Евдокимов А.А., Трунов В.К.// Журн.неорган.химии.1981.Т.26.С.1889-1892.
167. Евдокимов А.А., Сироткин В.П.// Там же.1982.Т.27.С.2388-2391.
168. Ипатов В.В. Физико-химическое исследование взаимодействия молибдатов щелочноземельных элементов с орто- и оксимолибдатами редкоземельных элементов: Автореф. дис. ... канд.хим.наук.Л., 1973. 18 с.
169. Вакулюк В.В., Евдокимов А.А., Березина Т.А.// Журн.неорган.химии.1982.Т.27.С.1812-1814.
170. Федоров Н.Ф., Ипатов В.В., Рожковская Г.И.// Там же. С.1807-1811.
171. Егорова А.Н., Провоторов М.В., Майер А.А.// Изв.АН СССР.Неорган.материалы.1981.Т.17.С.1256-1258.
172. Вакулюк В.В., Евдокимов А.А., Холченко Г.П.// Журн.неорган.химии.1982.Т.27.С.1802-1806.
173. Richa J., Gregory M.C.// J.Inorg. and Nucl.Chem.1975.Vol.37.Р.1923-1925.
174. Евдокимов А.А., Трунов В.К.// Журн.неорган.химии.1974.Т.19.С.232-234.
175. Евдокимов А.А., Трунов В.К.// Там же.1976.Т.21.С.200-203.
176. Федоров Н.Ф., Туник Т.А., Бурба Л.А.// Там же. С.779-784.
177. Федоров Н.Ф., Туник Т.А., Бурба Л.А.// Изв.АН СССР.Неорган.материалы.1977.Т.13.С.111-114.
178. Федоров Н.Ф., Туник Т.А., Разумовский С.Н., Бурба Л.А.// Журн.неорган.химии.1976.Т.21.С.1588-1592.
179. Безукладникова Л.А. Физико-химическое исследование молибдатных и вольфраматных систем, содержащих окислы кадмия и лантаноидов: Автореф. дис. ... канд.хим.наук.Л.,1978. 17 с.
180. Туник Т.А., Федоров Н.Ф.// Журн.неорган.химии.1981.Т.26.С.1884-1888.

181. Квятковский О.В. Физико-химическое исследование взаимодействия молибдата магния с молибдатами редкоземельных элементов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л., 1978. 18 с.
182. Федоров Н.Ф., Ипатов В.В., Квятковский О.В. // Журн. неорганической химии. 1979. Т. 24. С. 781-787.
183. Федоров Н.Ф., Ипатов В.В., Квятковский О.В. // Деп. в ОНТИТЭХИМ. 22.03.78, №1543/78.
184. Федоров Н.Ф., Тунник Т.А. // Химия силикатов и окислов. Л.: Наука, 1982. С. 146-178.
185. Балакирева Т.П., Провоторов М.В., Коллестинов Д.В., Маер А.А. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1985. Т. 21. С. 79-82.
186. Fauric J.P. // Bull. Soc. Chim. France. 1971. №11. P. 3865-3868.
187. Ковба Л.М., Лыкова Л.Н., Балашов В.Л. // Журн. неорганической химии. 1985. Т. 30. С. 552-553.
188. Смирнов С.А., Вздокимов А.А., Ковба Л.М. // Там же. 1987. Т. 32. С. 815-817.
189. Балашов В.Л., Лыкова Л.Н., Ковба Л.М., Вздокимов А.А. // Там же. 1985. Т. 30. С. 2132-2135.
190. Смирнов С.А., Вздокимов А.А., Ковба Л.М. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. С. 99-102.
191. Балашов В.Л., Вздокимов А.А., Меньшенина Н.Ф. и др. // Физика диэлектрических материалов. М.: МИРЭА, 1985. С. 100-110.
192. Schittenhelm H.J., Padini A., Kemmler-Sack S. // Ztscht. anorg. und allgem. Chem. 1979. Bd. 457. S. 149-156.
193. Wischert W., Schittenhelm H.J., Kemler-Sack S. // Ibid. Bd. 448. S. 119-125.
194. Schittenhelm H.J., Kemmler-Sack S. // Ibid. 1976. Bd. 425. S. 175-179.
195. Ferwung J.W., Warmaker W.L., Verriet J.G. // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1972. Vol. 34. P. 762-763.
196. Балакирева Т.П., Брискина И.М., Вакулюк В.В. и др. // Квантовая электроника. 1981. Т. 8. С. 656-660.
197. Федоров Н.Ф., Ипатов В.В. // Журн. неорганической химии. 1975. Т. 20. С. 1488-1491.
198. Федоров Н.Ф., Ипатов В.В., Рожновская Г.И. // Там же. 1977. Т. 22. С. 1745-1748.
199. Маер А.А., Грошенко Н.А., Балакирева Т.П. и др. // Кристаллография. 1979. Т. 24. С. 973-977.
200. Киселева И.И., Сирота М.И., Озеров Р.П. и др. // Там же. С. 1277-1279.
201. Катяшев А.Г., Иванова В.В., Венецьев Д.Н. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 167. С. 564-565.
202. Autenrieth M.D., Kemmler-Sack S., Wischert W. // Phys. status. solidi a. 1984. Vol. 83. P. 631-636.

203. Kemmler-Sack S., Ermann K. // Ztscht. anorg. und allgem. Chem. 1981. Bd. 479. S. 184-189.
204. Bourdet J.B., Chevallier R., Fournier J.P. et al. // Acta crystallogr. 1982. Vol. 38. P. 2371-2374.
205. Вакулюк В.В., Фомичев В.В., Вздокимов А.А. // Журн. неорганической химии. 1983. Т. 28. С. 650-653.
206. Torii Y. // Chem. Lett. 1979. P. 1215-1218.
207. Torii Y. // Chem. Lett. 1979. P. 1393-1396.
208. Roller H., Kemmler-Sack S. // Ztscht. anorg. und allgem. Chem. 1978. Bd. 440. S. 197-202.
209. Lindner J., Kemmler-Sack S. // Ibid. 1982. Bd. 495. S. 89-104.
210. Rother H.-J., Padini A., Kemmler-Sack S. // Ibid. 1980. Bd. 463. S. 137-143.
211. Rother H.-J., Kemmler-Sack S. // Ibid. Bd. 465. S. 179-182.
212. Kemmler-Sack S. // Ibid. 1979. Bd. 453. S. 163-165.

**Некоторые физические свойства и возможные области применения
редкоземельных молибдатов и вольфраматов**

Многие из описанных в предыдущих главах соединений обладают интересными как с практической, так и с научной точки зрения физическими свойствами – сегнетоэлектрическими, оптическими, магнитными и др. Вместе с тем у большинства вольфраматов и молибдатов РЗЭ эти свойства до сих пор систематически не изучались. Однако, поскольку кристаллическое строение (или по крайней мере структурный прообраз) для многих из них известно, можно предсказать их физические свойства на основании известного принципа Неймана [1-3]. Например, нецентросимметричные молибдаты типа $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ -I обладают сегнетоэлектрическими свойствами, мало изменяющимися при переходе по ряду РЗЭ. Аналогичные по составу, но принципиально по иному построенные центросимметричные вольфраматы не проявляют этих свойств.

В то же время отсутствие или ограниченность данных о различных свойствах обсуждаемых соединений во многих случаях затрудняют даже простое сопоставление результатов, полученных разными авторами. Действительно, в одних случаях в литературе представлены результаты исследований на порошкообразных образцах, в других – на спеченной керамике, в третьих – на монокристаллах. При этом лишь в небольшой части работ представлены описания методик получения образцов, данные их предварительного физико-химического обследования, сведения о способах обработки поверхности и материалах, а также о методиках нанесения электродов (хотя взаимодействие электродов с изучаемым материалом может существенно сказаться на результатах исследований [4]). Кроме того, некоторые из обсуждаемых физических параметров измерены не самыми надежными методами. Так, значения такого фундаментального для сегнетоэлектрических материалов параметра, каким является спонтанная поляризация, получены из петель диэлектрического гистерезиса, хотя этот метод в большинстве случаев дает заниженные значения искомой величины [5].

4.1. Сегнетоэлектрики и сегнетоэластики

Среди известных из литературы вольфраматов и молибдатов РЗЭ, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами (табл.4.1; в основу ее положен перечень, приведенный в монографии [5], который дополнен данными работ [6-10]), наиболее изученными являются соединения состава $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$, а среди них – молибдат гадолиния (GdO).

Таблица 4.1

**Перечень молибдатов и вольфраматов, содержащих РЗЭ,
обладающих сегнетоэлектрическими свойствами**

Тип соединения, общая формула	Ln	T_c, K	$T_{\text{изм}}, \text{K}$	Величина спонтан- ной по- ляриза- ции, Кл/м^2	Коэф- фици- ент по- ле, кВ/см	Диэлек- тричес- кая про- ницае- мость
1	2	3	4	5	6	7
Молибдаты $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$	Pr	508	–	–	–	–
	Nd	498	–	–	–	–
	Sm	470	320	$2,4 \cdot 10^{-3}$	9,9	12
	Eu	460	300	$1,4 \cdot 10^{-3}$	12,4	9,5
	Gd	432	300	$1,7 \cdot 10^{-3}$	5,0	10
	Tb	430	300	$1,8 \cdot 10^{-3}$	6,3	11
	Dy	418	–	–	–	–
	Ho	407	–	–	–	–
	$\text{Gd}_{0,5}\text{Tb}_{1,5}$	430	300	$2,3 \cdot 10^{-3}$	8,3	11
	$\text{Gd}_{1,6}\text{Y}_{0,4}$	408	300	$2,1 \cdot 10^{-3}$	11,5	11
	$\text{Gd}_{1,6}\text{Eu}_{0,4}$	433	300	$1,4 \cdot 10^{-3}$	9,5	13
	$\text{Gd}_{1,8}\text{Eu}_{0,2}$	430	300	$2,2 \cdot 10^{-3}$	6,9	13
$\text{Gd}_2(\text{Mo}_{0,85}\text{W}_{0,15}\text{O}_4)_3$	Tb _{1,0} Eu _{1,0}	443	370	$0,9 \cdot 10^{-3}$	7,3	10
		421	300	$2,0 \cdot 10^{-3}$	14,5	12
		261	–	–	–	–
$\text{Pb}(\text{Sc}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3)$		103	–	–	–	–
$\text{Pb}(\text{Sc}_{5/9}\text{Nd}_{1/3}\text{W}_{1/9}\text{O}_3)$		325	300	$1,4 \cdot 10^{-6}$	0,252	51,5
$\text{Li}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$		253	–	–	–	200
Перовскиты $\text{Pb}(\text{Li}_{1/4}\text{Ln}_{1/4}\text{W}_{1/2}\text{O}_3)$	La	255	–	–	–	–
	Pr	258	–	–	–	70
	Sm	273	–	–	–	–
	Gd	273	–	–	–	320
	Tb	248	–	–	–	440
	Dy	273	–	–	–	375
	Yb	243	–	–	–	280

Таблица 4.1 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
Перовскиты	Lu	223	-	-	-	-
$\text{Pb}(\text{Li}_{1/4}\text{Ln}_{1/4}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$	So	183	-	-	-	350
	Y	278	-	-	-	450
Перовскиты	La	233	-	-	-	30
$\text{Pb}(\text{Na}_{1/4}\text{Ln}_{1/4}\text{W}_{1/2})\text{O}_3^*$	Ho	423	-	-	-	75
	Yb	373	-	-	-	150
	So	313	-	-	-	30
	Y	393	-	-	-	100

* По мнению авторов работы [7], к сегнетоэлектрическим относятся соединения этого типа и с $\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$, однако сведений об их физических характеристиках в литературе не имеется.

ГМО и изоструктурные ему соединения

Сегнетоэлектрические свойства ГМО обнаружены в 1966 г. [11,12] и активно исследовались все последующие годы. Из значительного числа работ, посвященных изучению различных физических свойств ГМО, наиболее интересные, с нашей точки зрения, [11-133] сведены в табл.4.2.

На рис.4.1 представлены температурные зависимости некоторых характеристик ГМО вблизи точки фазового перехода (T_c). В отличие от большинства сегнетоэлектриков в кристаллах ГМО отмечено весьма слабое увеличение диэлектрической проницаемости (ϵ) вблизи T_c (см. рис.4.1, кривая 1), причем только на свободном кристалле. На температурной зависимости ϵ зажатого кристалла не обнаружено даже малой аномалии (см. рис.4.1, кривая 2) [13]. Это свидетельствует о том, что спонтанная поляризация (P_s) не является параметром, определяющим изменения, происходящие в кристалле при сегнетоэлектрическом фазовом переходе, как это характерно для классических (собственных) сегнетоэлектриков. В то же время пьезомодуль, упругая податливость и другие упругие константы (см., например, рис.4.1, кривая 3) ГМО проявляют резкие аномалии при приближении к T_c со стороны как низких, так и высоких температур [45].

В соответствии с представленными в главе 2 данными о структуре различных модификаций ГМО при температурах ниже T_c объем ромбоэдрической элементарной ячейки вдвое больше, чем тетрагональной в парафазе [33]. Таким образом, согласно принятой классификации

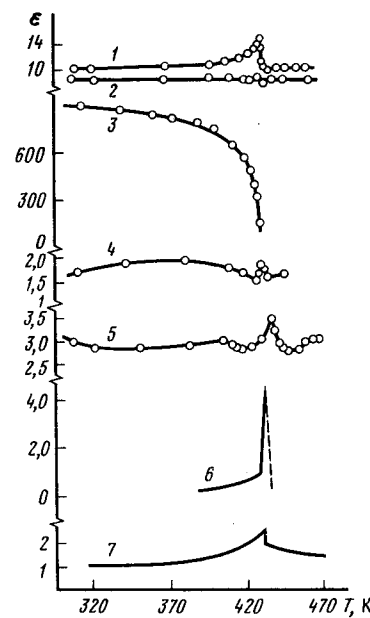


Рис.4.1. Температурные зависимости некоторых характеристик кристаллов молибдата гадолиния вблизи точки сегнетоэлектрического фазового перехода

1 - диэлектрическая проницаемость свободного кристалла [13];

2 - диэлектрическая проницаемость зажатого кристалла [13];

3 - спонтанная поляризация, мКл/м^2 [18];

4 - приведенный электрооптический коэффициент, $\times 10^9$ [14];

5 - ширина линии спинового резонанса, К [14];

6 - пьезоэлектрический коэффициент, $\times 10^{-2} \text{ Кл/м}^2 \cdot \text{К}$ [18];

7 - коэффициент электрогирации, $\times 10^{-4}$ [114]

[5,136-138], ГМО является антиферродисторсионным (т.е. изменяющим число формульных единиц в элементарной ячейке при сегнетоэлектрическом фазовом переходе) несобственным сегнетоэлектриком-сегнетоэластиком.

Теоретическое описание физической природы процессов в ГМО при различных воздействиях, проведенное в работах [132,133], основано на рассмотрении фононных спектров кристаллической решетки (вязкой моды), которая в парафазе располагается на краю зоны Бриллюэна, а при переходе в сегнетофазу перемещается в центр зоны Бриллюэна. В рамках этой теории хорошо объясняются описанные экспериментальные результаты.

На основании характерных для кристаллов ГМО двойных петель диэлектрического гистерезиса, отмечаемых выше T_c , а также наблюдаемого оптически сосуществования пьезоэлектрической и сегнетоэлектрической фаз [15,82] можно утверждать, что, с одной стороны, для ГМО характерен фазовый переход I рода. С другой стороны, происходящее в ГМО изменение параметра порядка вблизи T_c характерно для фазового перехода II рода. В работе [132] показано, что изменение параметра порядка не является достаточным основанием для реализации фазового перехода II рода. Таким образом, в ГМО осуществляется фазовый переход I рода, близкий к переходу II рода [132,133]. Выводы термодинамической теории подтверждены прямыми измерениями теплоемкости [16,27], экспериментальными данными

Т а б л и ц а 4.2

Библиография по физическим свойствам ГМО
и изоструктурных соединений

Свойство	Литература
Диэлектрическая проницаемость	[13-17]
Пироэлектрическая активность	[16,18-26]
Термостимулированные токи	[26]
Теплоемкость	[16,27-30]
Теплопроводность	[31]
Тепловое расширение, параметры кристаллической решетки	[17,32-38]
Влияние внешних воздействий на фазовый переход	[28,39-42]
Пьезоэлектрическая активность	[13,34,43-45]
Сегнетоупругость, дисперсия и поглощение ультразвука	[13,46-73]
Генерация второй гармоники	[74]
Доменная структура	[18,48,75-92]
Доменные стенки	[93-98]
Неупругое рассеяние нейтронов	[99,100]
Комбинационное рассеяние	[101-110]
ИК-спектры	[37,111,112]
Электрооптический эффект, двулучепреломление, коэффициенты преломления, оптическая активность	[15,37,38,44, 46,62,88,98, 113-122]
Магнитные свойства	[14,123-126]
Электропроводность	[126-129]
Теория сегнетоэлектрических свойств	[130-133]

о поведении спектров комбинационного рассеяния при различных температурах и снятых в аналогичных условиях ИК-спектров [37], а также доменной структурой ГМО вблизи T_c [75,82].

Было показано, что на полярных гранях кристаллов ГМО имеют место выходы как ac -, так и bc -доменов; стенки доменов ориентированы вдоль взаимно перпендикулярных осей 2-го порядка [18,19]. Соседние противоположно ориентированные домены являются оптическими двойниками, в которых оптические индикатрисы ориентированы под углом, отличным от 90° , что обуславливает четкий контраст антипараллельных доменов в поляризованном свете.

Приложение к кристаллу электрического или механического напряжения сдвига вдоль полярной оси приводит к его переполаризации, происходящей за счет бокового движения границ доменов. При такой

переполаризации отмечены остановки и скачки в движении стенок доменов. Направление скачков указывает на процесс монодоменизации; параметр порядка в доменной стенке при скачке не проходит через нуль, а ее структура напоминает структуру стенок между ферромагнитными доменами [96,97]. Эти скачки, называемые скачками Баркгаузена, обычно связывают с наличием включений, остаточных напряжений и т.п., для преодоления которых необходимо накопление энергии, сравнимой с энергией доменной стенки. Наиболее полно и подробно скачки Баркгаузена в ГМО рассмотрены в монографии [90].

В предварительно монодоменизированных кристаллах изменение доменной структуры сопровождается прорастанием клинообразных доменов с последующим боковым движением 180° -границ [79].

Существуют разногласия между данными о толщине доменных стенок в ГМО, полученными различными методами. Так, оптическая микроскопия дает значение 5-8 [93,94], дифракция света - 1,3 [93] и 10 [95], комбинационное рассеяние - 0,8 мкм [85], электронная микроскопия - 100 Å [83,84].

В рамках феноменологической теории [132] хорошо укладываются также оптические и электрооптические свойства ГМО. В соответствии с теоретическими представлениями спонтанное двулучепреломление в сегнетофазе складывается из трех компонентов - электрооптического и упругооптического эффектов, а также параметра, описывающего координаты мягкой моды колебаний кристаллической решетки. При этом именно последний параметр определяет положительный знак и величину двулучепреломления при отрицательных электрооптическом и упругооптическом коэффициентах [114,115]. Этот вывод согласуется с данными [113,114], свидетельствующими об уменьшении двулучепреломления при наложении электрического поля параллельно направлению спонтанной поляризации, как это показано на рис.4.2,а. Вблизи T_c двулучепреломление ведет себя аналогично деформации кристаллической решетки (см. рис.4.2,а,б) [38].

Существенно также, что величина двулучепреломления пропорциональна P_s [37,38], а электрооптические коэффициенты не зависят от температуры в парафазе. Последнее связано с независимостью ϵ от температуры в этой области [140].

Электрооптические свойства ГМО являются наиболее интересными с точки зрения практического использования этого материала. В книге [140] сообщается о разработанных в Японии (фирма "Хитачи") оптических модуляторах и затворах на кристаллах ГМО, управляемых электрическим напряжением 100 В или одноосным давлением 150 г/см². Учитывая высокую прозрачность ГМО в видимой части спектра, можно добиться уровня контраста более 1000:1.

Высокая нелинейность временных характеристик переключения в зависимости амплитуды внешнего поля создает возможность реализации на

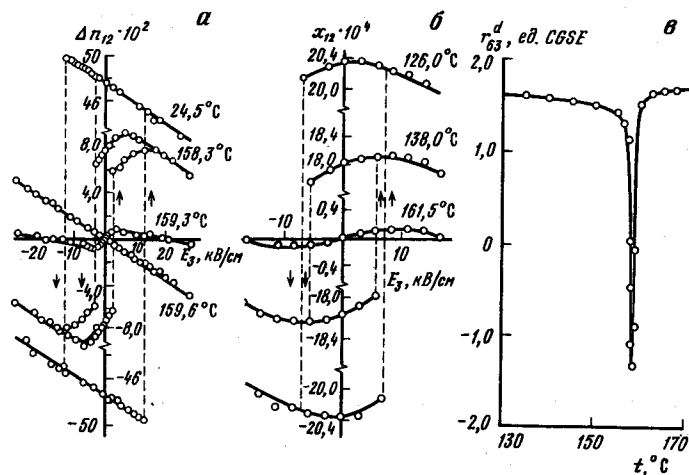


Рис.4.2. Электрооптический эффект в кристаллах молибдата гадолиния [118]

а - соотношение между двулучепреломлением n_{12} и приложенным электрическим полем E_3 при различных температурах T ; б - соотношение между деформацией решетки x_{12} , E_3 и T ; в - температурная зависимость пьезоэлектрического коэффициента r_{63}^d

кристаллах ГМО режима матричной адресации, что позволяет надеяться на их применение в качестве составителя страниц [119].

В работе [118] предложена конструкция цветного модулятора для цветного телевидения, основанного на одновременном использовании двух пластин ГМО и пластины кварца с постоянной заданной разностью хода. Наконец, авторами монографии [140] описана оптическая щель с минимальной шириной 1 мкм и максимальной скоростью перемещения 6 м/с для управляющего поля 35 кВ/см.

Удачное сочетание хороших акустических свойств с правильной геометрией доменных границ и структур, а также с возможностью электрического управления их технологией позволило создать на основе кристаллов ГМО управляемые, в том числе адаптивные, акусто-электронные радиокомпоненты, работающие на поверхностных акустических волнах, с потенциально рекордными для этого класса приборов техническими параметрами [73].

Завершая обсуждение сегнетоэлектрических свойств ГМО, отметим, что благодаря наличию иона РЗЭ (Gd^{3+}) рассмотренное соединение может быть отнесено к сегнетомагнетикам, т.е. материалам, в которых проявляется влияние магнитного упорядочения на сегнетоэлектрические свойства [6,7]. Однако на ГМО исследование такого влияния до сих пор не проводилось.

Таблица 4.3

Свойства соединений $Ln_2(MoO_4)_3$ -L
и их твердых растворов-сегнетоэлектриков

Свойство	$Gd_2(MoO_4)_3$	$Tb_2(MoO_4)_3$	$Dy_2(MoO_4)_3$	$GdDy(MoO_4)_3$
Температура плавления, К	1438	1428	1289	-
Температура фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$, К	1123	1073	993	-
Плотность, г/см ³	4,56	4,64	4,71	-
Коэффициент преломления $n_{\alpha\beta}$	1,848	1,847	1,790	1,840
Двулучепреломление	-0,053	-0,057	-0,060	-0,041
Диапазон оптического пропускания, мкм	0,3-5	0,4-4	-	-
Спонтанная деформация $(b-a)(b+a) \cdot 10^3$	1,504	1,394	1,170	1,229
Парамагнитный момент, В	7,98	9,65	-	-
Коварицтивное поле, кВ/м	5,0	6,3	-	-
Подвижность доменных стенок под действием электрического поля, $10^{-6} m^2/(V \cdot c)$	3,2	2,9	-	1,8
То же при механическом воздействии, $m^2/(V \cdot c)$	2,1	2,2	-	1,2

Средние молибдаты других РЗЭ изучены гораздо меньше, чем ГМО, однако имеющиеся экспериментальные данные, в частности по молибдату тербия - ТМО (см., например, [16,17,30,32]), свидетельствуют о близости свойств средних молибдатов РЗЭ, имеющих одинаковую кристаллическую структуру. Близость параметров изоструктурных соединений типа $Ln_2(MoO_4)_3$ иллюстрирует табл.4.3.

Другие сегнетоэлектрические молибдаты и вольфраматы

Среди вольфрамов и молибдатов РЗЭ, а также Sc и Y наряду с нормальными молибдатами имеется несколько групп соединений, являющихся сегнетоэлектриками (см. табл.4.1). Сведения о физических свойствах большинства из них крайне скудны. В частности, на перовскитных соединениях, образующихся в системах $PbO-M_2O-Ln_2O_3-WO_3$

($M=Li, Na$), изучались лишь температурные зависимости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) [141, 142].

Строго говоря, соединения этого типа нельзя отнести к вольфраматам, поскольку в их кристаллической структуре отсутствуют изолированные группы WO_4^{2-} . Подобные соединения являются сложными оксидами, однако их рассмотрение здесь представляется логичным благодаря близости химического состава этих соединений и вольфраматов РЗЭ.

По данным работы [141], температуры Кюри соединений $Pb(Li_{1/4}In_{1/4}W_{1/2})O_3$ с тяжелыми РЗЭ лежат в области температур ниже 293 К, а $Pb(Na_{1/4}In_{1/4}W_{1/2})O_3$ — выше этой температуры. При этом в первом случае вблизи T_c на кривых $\epsilon(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ отмечены выраженные максимумы, а во втором — лишь изломы. Высокие значения $\text{tg}\delta$ литийсодержащих соединений ниже температур, соответствующих максимумам ϵ , а также закономерный сдвиг пика ϵ в сторону повышения температур и одновременное уменьшение значений ϵ_{max} с ростом частоты электрического поля свидетельствуют о выраженном сегнетоэлектрическом характере свойств этих соединений.

Соединения натрия можно охарактеризовать как антисегнетоэлектрики (т.е. в соответствии с принятой терминологией [5] вещества с проявляющимся при фазовом переходе "антиполярным" упорядочением). Об этом говорят относительно низкие значения ϵ и $\text{tg}\delta$ вблизи T_c , а также небольшой рост ϵ вблизи T_c и сдвиг положения ϵ_{max} (с ростом поля) в сторону низких температур при наложении постоянного поля смещения.

В то же время зависимости $\epsilon(T)$, полученные на монокристаллах соединений лития в направлении [100] при различных частотах электрического поля, характеризуют их как сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом. Высокие значения $\text{tg}\delta$ при температурах ниже T_c , свидетельствующие о неполной компенсации дипольных моментов в кристаллах, подтвердили этот вывод [8].

Следует остановиться на соединении $Li_2Gd_4(MoO_4)_7$ [10], которое, видимо, правильнее рассматривать как состав из области твердых растворов вычитания типа $Li_{1-3x}In_{1+x}(MoO_4)_2$, образующихся на основе шеелитоподобного молибдата типа $LiIn(MoO_4)_2$. Сегнетоэлектрический фазовый переход характеризуется в этом случае как превращение I-го рода. Интересно, что в качестве одного из методов определения T_c в работе [10] использована температурная зависимость парамагнитной восприимчивости (η) (для других соединений, содержащих магнитные ионы РЗЭ, этот метод не применялся). При комнатной температуре значение η рассмотренного состава составляло $59,8 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, парамагнитная точка Кюри θ_p 247 К, а постоянная Кюри $C=1,79 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$. Кроме того, этими же авторами высказано предположение о

том, что рассматриваемые кристаллы могут обладать антиферромагнитным упорядочением в температурном диапазоне 273–325 К.

Наряду с соединениями (и твердыми растворами на их основе), представленными в табл.4.1, имеется ряд сообщений об обнаружении сегнетоэлектрических свойств в некоторых пальмиеритоподобных соединениях общей формулы $M_5Ln(3O_4)_4$ (где $M=K, Rb$; $Э=Mo, W$) [143–145]. Однако, как показано авторами [146], среди соединений этой группы возможно образование различных типов кристаллических структур, в том числе и centrosимметричных. Поэтому, учитывая ограниченность информации, отнесение этих соединений к сегнетоэлектрическим следует проводить с осторожностью. В частности, температурная зависимость ϵ кристаллов $K_5Nd(MoO_4)_4$ проходит через максимум вблизи 758 К и достигает максимального значения 2500 (что почти в 50 раз больше, чем при комнатной температуре), а его диэлектрическая поляризация, так же как у типичных сегнетоэлектриков, имеет релаксационный характер [147]. Однако нецентросимметричность этого соединения не подтверждена данными исследований генерации второй гармоники.

Авторы [148] при изучении электрофизических свойств монокристаллического $Li_2Ce_4(MoO_4)_7$ и керамики $LiCe(MoO_4)_2$ в интервалах температур 400–684 и 287–293 К соответственно получили петли диэлектрического гистерезиса, что послужило для них основанием для отнесения указанных соединений к сегнетоэлектрическим.

В табл.4.1 не включены также имеющие ферромагнитное упорядочение сегнетомангнетики, полученные в системе $PbFe_{2/3}W_{1/3}O_3$ – Pb_2YbNbO_6 [149, 150], поскольку в этой системе поиск составов, обладающих оптимальными характеристиками, еще предстоит.

Сегнетоэластики

В предыдущем разделе уже упоминались сегнеоупругие (сегнетоэластические) свойства ГМО. Однако если в случае ГМО отмечено сочетание сегнеоупругих и сегнетоэлектрических свойств кристаллов, то здесь речь пойдет о "чистых" сегнетоэластиках, которые являются механическими аналогами сегнетоэлектриков или ферромагнетиков и не меняют свою структуру под действием электрических или магнитных полей.

Наличие сегнеоупругих свойств у большой группы вольфраматов и молибдатов РЗЭ и Sc определяется их строением. Высокотемпературные паравластические фазы этих соединений имеют ряд общих особенностей кристаллической структуры, которые, очевидно, являются ответственными за образование сегнеоупругих фаз. Это — недостаточная компактность структурного мотива и наличие в кристаллической решетке полостей большого объема; расположение координационных полиэдров

Т а б л и ц а 4.4

Температуры фазовых переходов некоторых сегнетоэластиков

Соединение	T_1, K	T_2, K	Литература
$K\text{So}(\text{MoO}_4)_2$	258	183	[153]
$K\text{So}(\text{WO}_4)_2$	306	—	[153]
$\text{RbSo}(\text{MoO}_4)_2$	Нет перехода		[154]
$\text{RbSo}(\text{WO}_4)_2$	То же		[154]
$\text{NaSo}(\text{MoO}_4)_2$	763	333	[155]
$\text{So}_2(\text{MoO}_4)_3$	282	—	[156]
$\text{So}_2(\text{WO}_4)_3$	Нет перехода		[156]

по позициям с нетипичной для них высокой точечной симметрией; расположение крупных низкозарядных катионов по центрам полиэдров, не обеспечивающих оптимальную кислородную координацию этих атомов. Следствием этих причин является возникновение при снижении температуры напряжений, снятие которых происходит при образовании сдвиговых деформаций. При этом благодаря имеющемуся у кристаллов этих соединений комплексу элементов симметрии (см. гл.2) образование деформаций равновероятно по нескольким (минимум двум) направлениям.

В ГМО понижение локальной симметрии тетраэдров MoO_4 не встречается стерических препятствий как раз из-за наличия в решетке крупных полостей [34,35]. В глазеритоподобных соединениях типа $\text{M}\text{Ln}(\text{ЭO}_4)_2$, где $\text{M}=\text{K}, \text{Na}, \text{Rb}$ и $\text{Э}=\text{Mo}, \text{W}$, кроме того, имеет место выраженное стремление щелочного катиона к образованию более прочных связей с частью координирующих его атомов кислорода за счет смещения из центра (6+6)-вершинника к его периферии и снижение симметрии тетраэдров ЭO_4 [151,152]. Аналогичные изменения наблюдаются и у соединений типа пальмиерита (см. гл.2).

В табл.4.4 представлены температуры фазовых переходов наиболее известных сегнетоэластиков. Феноменологическое описание сегнетоэластических переходов в этих соединениях предложено авторами работы [157]. В частности, показано, что переход сопровождается образованием прямых и косых доменных стенок. Фазовые переходы при T_1 являются несобственными чисто сегнетоэластическими превращениями II рода, сопровождающимися удвоением объемов элементарных ячеек [157,158].

Определение пространственной симметрии моноклинных фаз вызывает определенные затруднения. Так, в работе [157] кристаллы $\text{KSc}(\text{ЭO}_4)_2$ отнесены к пространственной группе C_{2h}^6 , однако исследование спектров ЭПР показало, что высокотемпературная сегнетоэластическая фаза этих кристаллов принадлежит к пространственной группе C_{2h}^3

[159]. Для идентификации пространственной симметрии моноклинных сегнетоэластических фаз использован метод определения знака моноклинизующего напряжения (ω) [160]. При этом в случае, если сегнетоупругая фаза имеет симметрию C_{2h}^6 , знак ω противоположен знаку спонтанной деформации (α); в случае симметрии C_{2h}^3 ω и α имеют одинаковый знак. Проведенные этими авторами измерения подтвердили выводы, сделанные в работе [159].

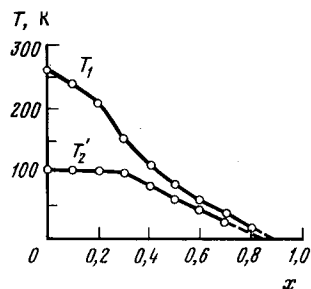
Расчет значений продольной и сдвиговой компонент тензора спонтанной деформации $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ [161] на основе представлений, развитых в работе [162], показал, что они соответственно равны $-0,8 \cdot 10^{-3}$ и $-1,0 \cdot 10^{-3}$; автор [161] также отмечает, что двулучепреломление в высокотемпературной сегнетоупругой фазе отрицательно, а ось сечения оптической индикатрисы направлена вдоль оси второго порядка (направление [100]).

По данным работы [155], в доменном рисунке $\text{NaSc}(\text{MoO}_4)_2$ наблюдаются три ориентационных состояния и оптические оси в высокотемпературной сегнетоупругой фазе составляют с доменными стенками углы 60 и 30°. При понижении температуры до 333 К вид и окраска доменов в поляризованном свете меняются — происходит фазовый переход, охарактеризованный авторами [155] как переход I-го рода. В низкотемпературной сегнетоэластической фазе доменная структура не зависит от температуры.

Хотя параметры кристаллической решетки скандиевых молибдатов K и Rb различаются незначительно, в $\text{RbSc}(\text{MoO}_4)_2$ сегнетоупругий переход в температурном интервале 4–400 К не наблюдается. В этих кристаллах связь между слоями $\{\text{Sc}(\text{MoO}_4)_2\}_{\infty\infty}$ осуществляется посредством катионов щелочных металлов [163]. При замене калия на рубидий расположение атомов в слоях остается практически неизменным, увеличивается лишь расстояние между слоями, поэтому авторы статьи [164] предположили, что отсутствие фазовых превращений в $\text{RbSc}(\text{MoO}_4)_2$ является результатом изменения межслоевого взаимодействия. С целью проверки этой гипотезы в направлении, перпендикулярном слоям $\{\text{Sc}(\text{MoO}_4)_2\}_{\infty\infty}$, измерены зависимости $\epsilon(T)$ монокристаллов различных составов $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Sc}(\text{MoO}_4)_2$. Температура первого сегнетоупругого перехода и температура, соответствующая максимуму ϵ , изменяются от величины x , как это показано на рис.4.3, причем значение T_1 всегда больше T_2 . Эта аномалия объяснена взаимодействием мягкой оптической моды, ответственной за первый фазовый переход, с акустической, которая неустойчива при втором переходе [164]. Сближение температур переходов с ростом значения x приводит к взаимодействию и "расталкиванию" мод [165], что подтверждает важность вклада межслоевого взаимодействия в температурную устойчивость кристаллической структуры двойных молибдатов.

Хотя до сих пор экспериментальные исследования сегнетоупругих

Рис.4.3. Зависимость температуры первого сегнетоэластического перехода T_1 и температуры T_2 , соответствующей максимуму ε , твердых растворов $K_{1-x}Rb_x\text{So}(\text{MoO}_4)_2$ от величины x [164]



свойств двойных вольфраматов и молибдатов РЗЭ не проводились, данные структурных исследований позволяют говорить о наличии среди этих соединений сегнетоэластиков [146].

Завершая рассмотрение сегнетоэластиков, остановимся на результатах работы [166], авторами которой установлено значительное отличие низкотемпературных теплоемкостей $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{KLu}(\text{MoO}_4)_2$, объясняемое различным влиянием кристаллического поля на теплоемкости этих соединений. Однако, на наш взгляд, возможно и другое объяснение: в рассматриваемом интервале температур соединения имеют различное кристаллическое строение (естественно, такое предположение нуждается в тщательной экспериментальной проверке).

4.2. Магнитные и электрические свойства

При обсуждении магнитных и электрических свойств вольфраматов и молибдатов РЗЭ приходится еще раз констатировать, что количество экспериментальных данных в этой области крайне ограничено. Так, для значительной части соединений отсутствует информация об электропроводности при комнатной и более низких температурах. Последнее, видимо, связано с обычными трудностями, возникающими при исследовании проводимости диэлектриков, в особенности керамических [167-169]. Практически не изучалось взаимное влияние электрических и магнитных характеристик. Также не исследовано влияние на обсуждаемые свойства дефектов структуры (некоторые, хотя и косвенные, сведения по этому вопросу можно найти в монографии [170]).

Молибдаты общей формулы $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$

Наибольшее количество экспериментальных данных об электрических и магнитных свойствах средних молибдатов относится к ГМО (см. табл.4.2). Однако имеющиеся сведения весьма ограничены, а в случае магнитных свойств просто противоречивы. Действительно, если в работе [124] ГМО рассматривается как антиферромагнетик с температу-

рой Кюри $\sim 1,5$ К, то авторы работ [126,127] это соединение определяют как ферро- и ферримagnetик соответственно. Все же подробное рассмотрение области магнитного фазового перехода, экспериментально проведенное авторами [127], а также приведенное в этой работе сопоставление полученных экспериментальных данных с теоретическими зависимостями величины обратной молярной магнитной восприимчивости от температуры $\eta_m^{-1} = f(T)$ и обсуждение влияния кристаллического поля на величину η заставляют с большим доверием отнестись к результатам именно этой работы (табл.4.5). В то же время в связи с тем, что описанные в последней работе измерения проведены не на монокристаллах, а на порошкообразных образцах, окончательные выводы о природе магнитного упорядочения соединений $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ можно будет сделать лишь после проведения дополнительных исследований.

Т а б л и ц а 4.5

Некоторые магнитные параметры порошкообразных образцов соединений типа $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ [127]

Параметр	Условное обозначение параметра	Gd	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Постоянные Кюри, $10^5 \text{ К} \cdot \text{м}^3 / \text{моль}^*$	C_1	14,6	21,0	22,7	21,6	15,8	6,2
	C_2	5,2	14,5	12,7	7,0	2,3	1,1
Температура Кюри, полученная аппроксимацией экспериментальных данных, К	θ_p	-20	-18	-10	-15	-30	-65
Параметрические температуры, К	θ	21,0	20,0	19,0	13,0	16,0	20,0
	θ_B	11,5	9,0	5,5	7,88	17,7	18,9
Магнитный момент иона Ln^{3+}							
вычисленный							
теоретически	P_T	7,94	10,63	10,60	9,60	7,60	4,54
полученный							
экспериментально	P_3	7,94	10,63	10,62	9,55	7,60	4,82
Температура Нееля, К	T	24	22	20	15	22	24
* Постоянная Кюри	$C = C_1 + C_2$						

По мнению авторов работы [6], магнитная восприимчивость ионов $(\text{MoO}_4)^{2-}$ в кристаллах ГМО практически равна нулю. Однако, опираясь только на магнитные характеристики ионов РЗЭ, довольно подробно рассмотренные в монографиях [171-173], вряд ли можно обсуждать микроскопические магнитные свойства соединений $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$, поскольку влияние кристаллического поля на них до сих пор почти не изучалось.

Переходя к обсуждению параметров электропереноса в средних молибдатах, необходимо заметить, что электропроводность (σ) этих соединений в сегнетофазе еще не изучена. Исследование этой величины для ГМО и ТМО в температурном интервале 650-1075 К проведено авторами [130].

В результате исследования проводимости молибдатов диспрозия, гольмия и эрбия в том же диапазоне температур у всех пяти веществ перегиб на температурной зависимости σ отмечен вблизи 880 К [129]. Это свидетельствует об идентичности глубины залегания примесных уровней (и, видимо, природы примесей) в изученных соединениях. Кроме того, на зависимостях $\ln \sigma(T^{-1})$ ГМО и ТМО наблюдался еще один перегиб при температуре 805 К.

Для рассматриваемого температурного диапазона величина σ может быть записана в виде, характерном для полупроводников:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_g/k_B T),$$

где k_B - постоянная Больцмана; значения предэкспоненциального множителя σ_0 , а также глубины залегания уровней в запрещенной зоне E_g представлены в табл.4.6. Более поздняя работа тех же авторов [131] подтвердила этот вывод.

Из результатов изучения электропроводности других средних молибдатов следует выделить данные, опубликованные в работе [128]: керамика молибдата неодима при комнатной температуре представляет собой полупроводник n -типа с шириной запрещенной зоны 3,4 эВ и удельной электропроводностью $10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Вольфраматы общей формулы $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$

Электрические и магнитные свойства соединений $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ рассмотрены в работах [174-182].

Низкотемпературная электропроводность исследована только на керамике $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ и $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ [177,178]. В интервале температур 180-300 К величина σ $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ изменяется по закону

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E/T^{1/4}) = 1,38 \cdot 10^{-6} \exp(-45/T^{1/4}).$$

Аналогичная зависимость в этом интервале температур справедлива и для $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$, но в этом случае $\sigma_0 = 6,39 \cdot 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и $E = 2,0 \cdot K^{1/4}$. Основными носителями заряда при этих температурах являются поляроны [178], и проводимость осуществляется по так называемому перескоковому механизму при участии оптических фононов (подобный механизм переноса заряда подробно рассмотрен в работе [183]). С ростом температуры вплоть до 300 К значение σ $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ медленно увеличивается. Дальнейшее повышение температуры приводит к некоторому его снижению вследствие типичного для поляронов падения подвижности. Выше температуры 500 К проводимость осуществляется по классическому полупроводниковому электронно-дырочному механизму и хорошо описывается в рамках зонной модели.

Для описания полученных в высокотемпературной области зависимостей $\sigma(T)$ для легких РЗЭ предложено выражение, аналогичное такому для описания σ в ГМО [174].

Значения σ_0 и E_0 приведены в табл.4.7, в которой, кроме того, представлены данные о подвижности носителей и коэффициентах η и A , определяющих величину термо-ЭДС (α) этих соединений:

$$\alpha = \eta/T + A.$$

Электрические свойства средних вольфраматов с тяжелыми РЗЭ (Тb-Lu) изучены на примере $\text{Er}_2(\text{WO}_4)_3$ в высокотемпературной области [175]. Авторами этой работы показано, что выше 625 К проводимость с ростом температуры изменяется по логарифмическому закону и имеет поляронный характер.

Рассмотрена также диэлектрическая проницаемость керамики $\text{Er}_2(\text{WO}_4)_3$ [175]. Ниже 600 К значение ϵ практически не зависит от температуры и составляет примерно 8,5, а выше этой температуры оно возрастает с увеличением T . Величина ϵ у $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ зависит от температуры в широком интервале. На кривой $\epsilon(T)$ выделяются два прямолинейных участка: в интервалах 4,2-330 и 500-800 К-и температурный коэффициент составляет +0,008/К и +0,2/К соответственно [180]. Аналогичная зависимость $\epsilon(T)$ имеет место и в монокристаллическом $\text{Er}_2(\text{WO}_4)_3$ (при комнатной температуре $\epsilon=17,5$) [179]. Это позволяет считать подобный вид зависимости $\epsilon(T)$ типичным для всех соединений $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ с легкими РЗЭ.

Магнитная восприимчивость соединений, содержащих ионы легких РЗЭ, в низкотемпературной области рассмотрена на примере $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ [176]. Экспериментально полученные в этой работе зависимости $\chi(T)$ хорошо согласуются с расчетами, проведенными в рамках модели Ван Флека [171,172]. Некоторое увеличение значения χ в области температур ниже 100 К интерпретировано авторами [176] как усиление магнитного обмена между ионами Sm^{3+} и диполь-дипольного взаимодей-

Т а б л и ц а 4.6

Основные характеристики электропереноса в некоторых соединениях типа $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ [129,130]

Соединение	Энергия активации проводимости, эВ	Температуры перегибов, К		σ_0 , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, для температурного интервала	
		T_1	T_2	$T < T_1$	$T_1 < T < T_2$
$\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$	3,4	806	880	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$
$\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$	3,2	804	878	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$
$\text{Dy}_2(\text{MoO}_4)_3$	—	Отсутствует		880	$3,88 \cdot 10^{-2}$
$\text{Ho}_2(\text{MoO}_4)_3$	—	То же			$4,05 \cdot 10^{-3}$
$\text{Er}_2(\text{MoO}_4)_3$	—	>>			$3,78 \cdot 10^{-3}$

Т а б л и ц а 4.7

Некоторые параметры электропереноса средних вольфрамов при температурах выше 600 К [174]

Ln	σ_0^*	Энергия активации проводимости E , эВ	Наиболее характерный переход	ΔT , К
La	0,47	2,24	$E_C - E_{\text{прим}}$	600-950
	1,23	2,40	$E_C - E_v$	1050-1200
Ce	0,52	1,90	$E_C - E(4f^1)$	600-800
Pr	0,13	2,12	$E_C - E(4f^2)$	600-950
	1,06	2,48	$E_C - E_v$	1000-1200
Nd	26,00	2,50	$E_C - E_v$	600-1000
	69,90	2,60	$E_C - E_v$	1050-1200
Sm	0,65	2,00	$E_C(4f^6) - E_v$	600-1200
Eu	2,35	1,84	$E_C(4f^7) - E_v$	600-790
	2,77	2,44	$E_C - E_v$	900-1200
Gd	18,24	2,36	$E_C - E_v$	600-1200

твия; одновременно в этой же работе высказано предположение, что влияние кристаллического поля и примесей на η в этом соединении невелико.

$T > T_2$	E_g , эВ, для температурного интервала			Подвижность носителей (электронов), $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, в области температур $T > T_2$
	$T < T_1$	$T_1 < T < T_2$	$T > T_2$	
7,6	0,86	1,32	1,70	0,18-0,14
2,0	0,66	1,41	1,60	0,05-0,04
$4,65 \cdot 10^3$	1,00	—	1,92	—
9,04	1,07	—	1,68	—
$5,35 \cdot 10^3$	0,96	—	1,04	—

Коэффициенты термо-ЭДС		Основные носители	Подвижность носителей, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	
n , мВ	A , мВ $\cdot \text{К}^{-1}$		μ_e	μ_h
+0,9	-0,72	n	1,15	—
—	—	p	—	—
+0,1	-0,095	n	1,30-1,05	—
+0,8	-0,065	n	0,32-0,23	—
—	—	p	—	—
-0,15	$\pm 0,005$	p	0,89-0,42	1,13-0,53
-0,15	$\pm 0,005$	p	0,99-0,82	1,29-1,06
-0,06	$\pm 0,06$	p	—	1,59-0,95
—	—	p	—	5,70-4,64
—	—	p	—	—
-0,65	$\pm 0,10$	—	0,14-0,05	0,46-0,16

Данные работ [178,181], наоборот, свидетельствуют о наличии значительного влияния кристаллического поля на величину η этих соединений. Так, в [178] приведены результаты исследования спектров

Таблица 4.8

Магнитные параметры соединений типа $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ [182]

Ln	Основное состояние уровней магнитных ионов	Температура парамагнитного перехода, К	Постоянная Кюри C_m	Магнитное
				Эксперимент
Tb	7F_6	+16±2	23,0	9,6
Dy	$^6H_{15/2}$	-12±2	28,1	10,6
Ho	5I_8	0±5	27,0	10,4
Er	$^4I_{15/2}$	+60±5	22,1	9,4
Tm	3H_6	+16±2	13,8	7,4
Yb	$^2F_{7/2}$	-28±4	5,1	4,5

ЭПР $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$, позволившие говорить о присутствии в кристаллической решетке наряду с ионами Eu^{3+} ионов Eu^{2+} , обладающих существенно большим магнитным моментом. Этим объяснено наблюдавшееся превышение экспериментальных значений η над расчетными. Однако данные последней работы, так же как и результаты, полученные для других соединений $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Gd}$) [181], носят чисто качественный характер.

Авторами работы [182] рассмотрены зависимости $\eta(T)$ поликристаллических образцов средних вольфраматов тяжелых РЗЭ в интервале температур 300–900 К и показано, что функция $\eta(T)$ хорошо описывается уравнением Кюри-Вейсса [171–173]. Полученные магнитные параметры этих соединений представлены в табл. 4.8. Очевидно, что для части соединений рассматриваемого типа характерны ферромагнитные обменные взаимодействия ($\theta > 0$ К), а для других, у которых $\theta < 0$, — либо антиферромагнитная природа обменных взаимодействий, либо существенное влияние эффектов кристаллического поля. Совпадение экспериментальных значений η с расчетными свидетельствует о том, что обменные взаимодействия в рассмотренных авторами [182] соединениях реализуются по цепочке связей $\text{Ln}^{3+}-\text{O}-\text{W}-\text{O}-\text{Ln}^{3+}$.

Оксивольфраматы и оксимолибдаты

Все оксивольфраматы и оксимолибдаты РЗЭ типа $\text{Ln}_2\text{ЭO}_6$ (где $\text{Э}=\text{W}, \text{Mo}$) в нормальных условиях являются диэлектриками. Исключение составляет лишь Ce_2MoO_6 , обладающий при комнатной температуре полупроводниковыми свойствами [184, 185]. Энергия активации проводимости Ce_2MoO_6 , по данным [185], составляет 0,21 эВ. По мнению авторов последней работы, в рассматриваемом соединении электроны от части

число p, μ_B	Постоянная молекулярного поля	Энергия обменного взаимодействия, эВ
Расчет в рамках теории Ван Флека		
9,70	0,7±0,1	0,58±0,08
10,60	—	—
10,60	—	—
9,60	2,7±0,2	1,5±0,1
7,60	1,3±0,1	0,59±0,05
4,50	—	—

катионов Ce^{3+} переносятся на катионы молибдена и распределение валентностей приобретает вид $\text{Ce}^{3+}\text{Ce}^{4+}\text{Mo}^{5+}\text{O}_6$.

Электрические свойства других соединений $\text{Ln}_2\text{ЭO}_6$ в температурном диапазоне 300–1170 К исследованы авторами работы [186] на керамических образцах. В этой работе подчеркнуто, что воспроизводимые значения σ при низких температурах вплоть до 600–800 К не были получены. При более высоких температурах проводимость рассматриваемых соединений приобретает полупроводниковый характер.

В области собственной проводимости величина $\sigma(T)$ соединений $\text{Ln}_2\text{ЭO}_6$ описывается тем же соотношением, что и $\sigma(T)$ ГМО (основные параметры собственной проводимости этих соединений приведены в табл. 4.9).

Для полупроводников известно правило Майера-Нельделя [163, 169], в соответствии с которым существует линейная зависимость между величинами σ_0 и E_g . Это правило справедливо и для соединений $\text{Ln}_2\text{ЭO}_6$, причем, как подчеркнуто в [186], не только для чистых, но и для легированных образцов. Авторы последней работы полагают, что одной из причин соблюдения правила Майера-Нельделя в этих соединениях является выполнение линейного закона изменения E_g с ростом температуры. В пересчете на оптическую ширину запрещенной зоны, равную при 300 К 3,5 эВ [187], температурные коэффициенты E_g , по данным [186, 188], для молибдатов и вольфраматов равны соответственно $-11 \cdot 10^{-4}$ и $-14 \cdot 10^{-4}$ эВ/К.

В отличие от обладающих сегнетоэлектрическими свойствами Bi_2WO_6 и Bi_2MoO_6 [189, 190] соединения $\text{Ln}_2\text{ЭO}_6$ являются центросимметричными (см. гл. 2). Поэтому сообщение [190] о наличии у некоторых из них сегнетофазы является ошибочным. В то же время можно отметить нали-

Таблица 4.9

Параметры собственной проводимости соединений Ln_2ZrO_6 [178]

Ln	$\Delta T, \text{ K}$	Энергия активации проводимости, эВ	$\sigma_0, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\Delta T, \text{ K}$	Энергия активации проводимости, эВ	$\sigma_0, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
Ln_2WO_6				Ln_2MoO_6		
La	1040-1170	0,82	39	668-1170	0,87	$1,7 \cdot 10^3$
Pr	1000-1150	0,87	58	920-1170	0,95	$1,6 \cdot 10^3$
Nd	910-1150	1,36	$6,8 \cdot 10^3$	810-1150	0,97	$1,4 \cdot 10^3$
Sm	1020-1170	1,40	$7,4 \cdot 10^3$	980-1170	1,33	$1,7 \cdot 10^4$
Eu	1018-1170	1,48	$2,8 \cdot 10^4$	880-1170	1,38	$1,7 \cdot 10^5$
Gd	970-1150	1,33	$3,0 \cdot 10^3$	910-1070	1,13	$1,1 \cdot 10^4$
Tb	940-1150	1,34	$2,6 \cdot 10^3$	1018-1150	1,14	$3,9 \cdot 10^3$
Dy	920-1050	0,76	6,8	980-1150	1,15	$2,2 \cdot 10^4$
Ho	920-1150	1,04	$1,5 \cdot 10^2$	830-1150	0,95	$3,0 \cdot 10^3$
Er	1050-1170	0,96	37	840-1070	0,92	$2,0 \cdot 10^3$
Tm	1008-1150	0,82	13	880-1150	0,98	$1,4 \cdot 10^3$
Yb	920-1150	0,65	1,2	550-1080	0,62	$1,2 \cdot 10^2$
Lu	1000-1150	0,66	2,5	550-1030	0,67	$2,1 \cdot 10^2$
Y	1090-1150	0,92	30	950-1150	0,97	$3,8 \cdot 10^3$

чие сегнетоактивности и ярко выраженной ионной проводимости в некоторых твердых растворах $\text{PbMoO}_4\text{-Nd}_2\text{MoO}_6$ и $\text{PbMoO}_4\text{-Sm}_2\text{MoO}_6$ [191].

Безусловный интерес представляют электрофизические свойства керамических образцов висмутсодержащих молибдатов $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{MoO}_6$ ($\text{Ln}=\text{Gd-Lu, Y}$) при $0,5 \leq x \leq 0,7$, а также BiNdMoO_6 , изученные в интервале температур 293-823 К [192]. Полученные в этой работе значения полной (σ) и электронной ($\sigma_{\text{эл}}$) проводимости, а также энергии активации собственной проводимости (E) и ионные числа переноса (t_i) некоторых из этих соединений представлены в табл.4.10. Все рассмотренные в последней работе составы имеют положительный температурный коэффициент σ , т.е. являются полупроводниками; излом, отмеченный на кривых $\ln \sigma = f(1/T)$ при 620-720 К, объяснен переходом от примесной проводимости к собственной.

Присутствие в соединениях Ln_2ZrO_6 ионов РЗЭ с нескомпенсированными спинами предполагает наличие в них магнитного упорядочения. Однако экспериментальное изучение магнитных свойств соединений этого типа до сих пор не проводилось. Лишь авторами работы [191] в области температур 1-4,2 К на поликристаллах Ln_2MoO_6 ($\text{Ln}=\text{Dy, Tb, Ho}$) отмечено отклонение от закона Кюри-Вейса, объясненное влиянием кристаллического поля.

Таблица 4.10

Некоторые электрофизические свойства висмутсодержащих оксимолибдатов РЗЭ [192]

Соединение	$\sigma_{293} \cdot 10^9$	$\sigma_{823} \cdot 10^6$	$\sigma_{293} \cdot 10^{11}$ эл	$\sigma_{823} \cdot 10^7$ эл	t_i, K		$E, \text{эВ}$
	$\text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$				293	823	
BiNdMoO_6	4,9	2,9	20	1,7	0,96	0,94	1,89
$\text{Bi}_{1,4}\text{Y}_{0,6}\text{MoO}_6$	1,9	5,1	7,6	3,6	0,96	0,93	1,89
$\text{Bi}_{1,4}\text{Er}_{0,6}\text{MoO}_6$	1,8	5,3	5,4	4,2	0,97	0,92	1,97
$\text{Bi}_{1,4}\text{Yb}_{0,6}\text{MoO}_6$	2,3	5,6	4,6	3,4	0,98	0,94	2,12

Электрические свойства имеющих структуру перовскита соединений $\text{LaNi}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_3$ ($\text{Z}=\text{Mo, W}$) изучены на керамических образцах в интервале температур от комнатной до 1000 К [193]. Оба соединения ведут себя как дырочные полупроводники с поляронным механизмом проводимости, величина E составляет 17,3 и 26,6 кДж/моль у $\text{LaNi}_{0,75}\text{Mo}_{0,25}\text{O}_3$ и $\text{LaNi}_{0,75}\text{W}_{0,25}\text{O}_3$ соответственно. Авторы цитируемой работы предполагают, что в обоих соединениях ионы Mo и W участвуют в переносе заряда.

Как уже было указано, соединения РЗЭ, в которых Mo и W находятся в низших степенях окисления, здесь не рассматриваются. Поэтому только отметим, что электрические и магнитные свойства соединений Ln_2O_3 описаны в работах [194,195], соединения типа вольфрамовых бронз $\text{Ln}_{0,1}\text{WO}_3$ (где $\text{Ln}=\text{Ce-Lu}$) - в [196], кубических пироксенов типа Ln_2MoO_7 (где $\text{Ln}=\text{Sm-Lu, Y}$) - в [197-202].

4.3. Спектроскопические и лазерные свойства

Молибдаты и вольфраматы РЗЭ имеют большие перспективы при использовании их в качестве активных сред для твердотельных лазеров. Однако приходится констатировать ограниченность и разрозненность имеющейся информации в области спектроскопии кристаллов этих материалов. В значительной мере это вызвано сложностями интерпретации электронных переходов, связанных с f -оболочками, которые являются основными в рассматриваемых соединениях, а также трудностями учета динамики кристаллического окружения. Остается также невыясненной природа воздействия ионов активатора на спектральную активность кристаллов.

Подробные спектрально-генерационные исследования легированных Nd^{3+} кристаллов $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ проведены авторами работ [203–207]. Спектры люминесценции ГМО представлены на рис. 4.4, а. В связи с наличием в кристаллах ГМО доменной структуры получение стимулированного излучения в обычном оптическом квантовом генераторе возможно лишь на образцах, ориентированных параллельно полярной оси (рис. 4.4, а, кривая 1). Действительно, при комнатной температуре стимулированное излучение получено на самой интенсивной линии люминесценции с $\lambda = 10701 \text{ \AA}$ (9345 см^{-1}).

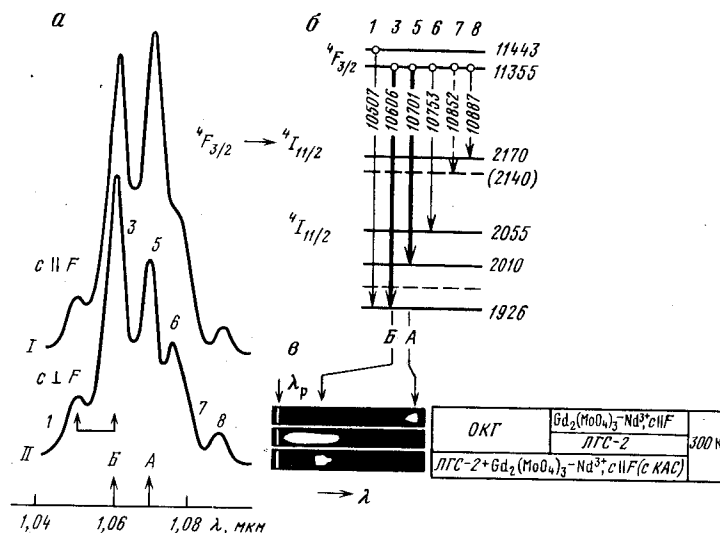


Рис. 4.4. Спектры поляризованной люминесценции ионов Nd^{3+} ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) в кристалле $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ при 300 K (а), схема кристаллического расщепления мультиплетов $^4F_{3/2}$ и $^4I_{11/2}$ (б) и спектры стимулированного излучения (в) [207]

Генерация рассмотрена в схеме обычного оптического квантового генератора (ОКГ) и ОКГ с комбинированными активными средами (КАС) с использованием стекла марки ЛГС-2. Прямая скобка на спектрах люминесценции показывает расщепление мультиплета $^4F_{3/2}$. Положения уровней на схеме даны в см^{-1} , а переходы между ними – в \AA . Жирными стрелками обозначены индуцированные переходы. Линии спектров и переходы на схеме имеют связующую нумерацию. Стрелкой указана реперная линия с $\lambda_p = 10561 \text{ \AA}$

В работах [203, 204] указано, что вследствие трудности получения однородных образцов легированных Nd^{3+} кристаллов ГМО 90°-й ориентировки ($F \perp c$) не была получена генерация на линии Б (см. рис. 4.4, в), которая в этом случае превалирует по интенсивности на спектре люминесценции. В то же время использование дополнительных активных сред позволило позднее получить генерацию на линии Б с $\lambda = 10606 \text{ \AA}$ (9429 см^{-1}) [202]. Спектры генерации кристаллов ГМО, активированных ионами Nd^{3+} , показаны на рис. 4.4, в.

Вольфраматы типа $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$

Оптических исследований средних вольфрамовых общей формулы $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ до сих пор практически не было. Лишь в работе [208] обсуждены спектры пропускания этих кристаллов в ИК-диапазоне с точки зрения энергетического расщепления электронного $4f$ -подуровня. На этом уровне по мере его заполнения с ростом атомного номера элемента происходит сжатие орбиталей и их энергетическое заглубление относительно наружных заполненных орбиталей. Сжатие $4f$ -орбиталей сопровождается несколько меньшим сжатием и наружных орбиталей, что приводит к уменьшению межатомных расстояний в ряду La–Lu.

Межатомное отталкивание приводит к такому соотношению основных и возбужденных термов $4f^n$ -электронной конфигурации, что в ряду La–Lu энергия основного терма изменяется немонотонно относительно энергии центра тяжести всей $4f^n$ -конфигурации. Это находит свое отражение в немонотонном изменении ряда свойств соединений РЗЭ. Такое изменение свойств называют "тетрадным" или "дубль-дубль"-эффектом [209]. Меньшее воздействие ($\sim 10^3 \text{ см}^{-1}$) оказывает на энергию термов $4f^n$ -конфигурации спин-орбитальное взаимодействие электронов. Еще меньшее влияние (расщепление $\sim 10\text{--}10^2 \text{ см}^{-1}$) оказывает кристаллическое поле. Оптические свойства кристаллов представлены в табл. 4.11.

Авторы публикации [210] сообщили о возможности использования кристаллов $\text{Gd}_{2-x}\text{Nd}_x(\text{WO}_4)_3$ с $x \geq 0,5$ в схемах микролазеров с импульсной накачкой, несмотря на наличие в них выраженного концентрационного тушения люминесценции. В этих кристаллах наблюдается слабое расщепление нижних мультиплетов $^4F_{3/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{13/2}$, а также $^4I_{9/2}$, составляющее всего 45 см^{-1} . Это, по мнению авторов цитируемой работы, свидетельствует о незначительном вкладе некубической компоненты кристаллического поля, т.е. о незначительном отклонении локальной симметрии активированного центра от высокосимметричного. При этом отмечена большая по сравнению с кристаллами ГМО степень ионности связи активатора с лигандом.

В работе [210] приведены спектрально-генерационные характеристики иона неодима в кристалле $\text{Gd}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}(\text{WO}_4)_3$ при 300 K, которые,

Таблица 4.11

Длины волн, соответствующие максимумам
пропускания кристаллов $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ [208]

Ln^{3+}	λ , мкм	Число электронов на 4f-подуровне иона Ln^{3+}	Ln^{3+}	λ , мкм	Число электронов на 4f-подуровне иона Ln^{3+}
La	9,9	0	Tb	9,5	8
Ce	-	1	Dy	9,2	9
Pr	10,3	2	Ho	8,2	10
Nd	9,9	3	Er	10,2	11
Pm	-	4	Tm	8,1	12
Sm	8,9	5	Yb	9,0	13
Eu	9,0	6	Lu	8,8	14
Gd	9,4	7	Sc	7,0	0

как нам кажется, имеет смысл привести, поскольку они свидетельствуют о перспективности дальнейшего развития исследований в области спектроскопии вольфраматов РЗЭ:

концентрация ионов неодима $2,02 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$;

длина волны генерации 1,0603 мкм;

ширина линии люминесценции 50 см^{-1} ;

время жизни 12 нс;

пороговая энергия накачки 0,9 мДж;

дифференциальный КПД 17%.

Оксивольфраматы и оксимолибдаты РЗЭ

Тугоплавкие соединения состава Ln_2O_6 ($\text{Z}=\text{W}, \text{Mo}$), впервые синтезированные автором [211], обладают интенсивной люминесценцией при УФ-освещении [212].

В работе [212] показано, что наиболее интенсивной голубой люминесценцией при комнатной температуре обладают соединения Y_2WO_6 и Lu_2WO_6 , а также твердые растворы $\text{Gd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{WO}_6$ и $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{WO}_6$. Понижение температуры до 77 К добавляет к списку интенсивно люминесцирующих соединений La_2WO_6 , Eu_2WO_6 и Gd_2WO_6 . Введение активатора в эти соединения приводит к гашению собственной флуоресценции и появлению люминесценции примесных ионов РЗЭ. Особенно эффективным является введение ионов европия. Так, было показано, что активированные европием соединения Y_2WO_6 и Lu_2WO_6 при возбуждении УФ-светом имеют эффективность люминесценции соответственно 41–45 и 32–35% (в то время как у неактивированных образцов Y_2WO_6 она составляет 12–15%) [213]. Спектр люминесценции Y_2WO_6 в области 585–

600 нм имеет максимумы, соответствующие магнитодипольным переходам $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, а в области 600–630 нм – электрон-дипольным переходам $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

В цитируемой работе [213] изучена также люминесценция легированных ионами Eu^{3+} оксимолибдатов. Установлено, что квантовый выход у соединений $\text{Ln}_2\text{MoO}_6:\text{Eu}^{3+}$ более чем на порядок ниже, чем у аналогичных оксивольфраматов; высказано предположение о том, что в оксивольфраматах происходит поглощение света вольфрамкислородными группами с последующим переносом энергии к ионам-активаторам, однако к оксимолибдатам аналогичный механизм, видимо, неприменим. По мнению авторов статьи [214], в активированных европием оксивольфраматах и оксимолибдатах РЗЭ существуют два центра люминесценции ионов Eu^{3+} , отличающихся друг от друга поляризующим воздействием неэквивалентных атомов кислорода, наличие которых было выявлено в результате структурных исследований [215], показавших неравнозначность атомов кислорода, располагающихся в вершинах тетраэдров (или октаэдров) и лежащих в плоскостях атомов Мо (W).

Введение в качестве активаторов в оксивольфраматы РЗЭ ионов хрома слабо влияет на эффективность люминесценции этих соединений, поскольку хром в этом случае входит в кристаллы в шестивалентном состоянии, образуя тетраэдрические комплексы CrO_4^{2-} , и замещает атомы вольфрама [216].

Полученные автором [211] спектры возбуждения стационарной люминесценции Yb_2WO_6 и La_2WO_6 свидетельствуют о наличии максимума вблизи края собственного поглощения, провала в области фундаментального поглощения и увеличения эффективности люминесценции при энергиях, превышающих удвоенную ширину запрещенной зоны рассматриваемых соединений.

Максимум на краю собственного поглощения, по мнению авторов работы [216], связан с центрами свечения самоактивированного вольфрамата и имеет релаксационный механизм, а снижение эффективности люминесценции при больших энергиях – с приповерхностными потерями. Кроме того, широкий максимум, отмеченный на спектре La_2WO_6 вблизи 9,7 эВ, трактуется авторами цитируемой работы как следствие либо роста эффективности передачи высокоэнергетического возбуждения от поверхности к центру свечения, либо увеличения глубины проникновения самого возбуждения.

Наряду с уже цитированными работами имеется еще несколько сообщений об экспериментальных исследованиях люминесценции в соединениях Ln_2O_6 [217–220]. Однако для понимания всех деталей механизма люминесценции в этих соединениях, необходимого для поиска составов, обладающих оптимальными спектроскопическими свойствами, требуется продолжение и углубление этих работ. Следует упомянуть также работу [221], в которой изучена возможность использования крис-

таллов Y_2WO_6 в качестве активной среды для микролазеров. С этой целью авторами [221] исследованы спектры люминесценции в системе $Y_2WO_6-Nd_2WO_6$ и концентрационное тушение времени жизни возбужденных центров Nd^{3+} . Хотя концентрационное тушение люминесценции в рассмотренной системе оказалось значительным, дальнейшие исследования в этом направлении не представляются бесперспективными, как и в случае описанных выше кристаллов $Gd_{2-x}Nd_x(WO_4)_3$.

*Спектрально-генерационные свойства
двойных молибдатов и вольфраматов*

Родоначальником этой группы лазерных (люминесцентных) материалов были кристаллы $CaWO_4$, активированные ионами Nd^{3+} , причем лазеры на их основе имели наилучшие среди оксидных лазерных кристаллов, известных в середине 60-х гг., рабочие параметры [222]. В дальнейшем были получены люминесцентные материалы, в том числе лазерные кристаллы, на основе многих молибдатов и вольфраматов щелочноземельных элементов состава A_2O_4 , двойных молибдатов и вольфраматов щелочных и редкоземельных элементов состава $MIn(3O_4)_2$ (табл.4.12).

В большинстве работ описаны спектральные и генерационные свойства лазерных кристаллов или поликристаллических образцов, где в качестве активатора используются ионы Nd^{3+} . Эти ионы являются наиболее распространенным активатором в диэлектрических лазерных кристаллах [207] вследствие возможности осуществления эффекта генерации по четырехуровневой схеме при комнатной температуре в непрерывном режиме.

Спектрально-люминесцентные свойства лазерного материала определяются структурой оптических центров, зависящих, в свою очередь, от кристаллической структуры кристалла. В связи с этим ниже кратко описаны спектрально-генерационные свойства лазерных кристаллов, которые классифицированы по типу их кристаллической структуры: 1) шеелиты; 2) $\beta-KY(WO_4)_2$; 3) кристаллы со слоистыми кристаллическими структурами $KY(MoO_4)_2$ и $BaGd_2(MoO_4)_4$; 4) кристаллические структуры, в которых полиэдры $P3_2$ изолированы друг от друга $K_5Nd(MoO_4)_4$ (тип пальмиерита), $Na_5Ln(3O_4)_4$ и $CsLa(WO_4)_2$.

Люминесценция в кристаллах со структурой шеелита. Из соединений, кристаллизующихся в этом структурном типе, в качестве матриц использовались A_2O_4 , $LiIn(MoO_4)_2$, $NaIn(3O_4)_2$, $KLa(3O_4)_2$ ($A=Ca, Sr, Ba$; $In=La, Gd, Y, Lu$; $3=Mo, W$) (см. табл.4.12). Введение ионов Nd^{3+} в двойные молибдаты и вольфраматы происходит без затруднения путем изовалентного замещения, в соединения состава A_2O_4 - путем гетеро-валентного замещения. Проблема компенсации избыточного заряда (при

Таблица 4.12

Библиография по спектрально-люминесцентным и генерационным свойствам молибдатов и вольфраматов щелочноземельных, щелочных и редкоземельных элементов составов A_2O_4 и $MIn(3O_4)_2$

Состав матрицы	Литература
$CaMoO_4$	[223,226]
$CaWO_4$	[222,223 ^{2,4} ,226 ³ ,227-237,238 ² ,239 ¹ ,240 ¹ ,242 ²]
$SrMoO_4$	[223-226,242,243]
$SrWO_4$	[223,226]
$BaMoO_4$	[226]
$BaWO_4$	[226]
$LiLa(MoO_4)_2$	[243,244]
$LiGd(MoO_4)_2$	[243,245,246]
$NaLa(WO_4)_2$	[226,243,247,248]
$NaGd(WO_4)_2$	[249]
$NaLa(MoO_4)_2$	[226,243,247,250,251,252 ² ,254]
$KLa(WO_4)_2$	[253 ³ ,254]
$KGd(WO_4)_2$	[253,254,259 ^{2,3}]
$KY(WO_4)_2$	[254-258,260 ^{2,3} ,261 ³ ,266]
$KLu(WO_4)_2$	[253 ³ ,254,262]
$KLa(MoO_4)_2$	[263]
$KY(MoO_4)_2$	[264,265]
$RbNd(MoO_4)_2$	[267]
$CsNd(MoO_4)_2$	[267]
$CsLa(WO_4)_2$	[268,269]

Примечание. В степени указан активатор: 1 - Pr^{3+} ; 2 - Ho^{3+} ; 3 - Er^{3+} ; 4 - Tm^{3+} ; в остальных случаях Nd^{3+} .

замещении ионов A^{2+} на Li^+) в кристаллах A_2O_4 исследовалась в работах [224,247,268].

Особенности люминесценции иона Nd^{3+} в шеелитах обобщены в работах [247,270,271], авторы которых показали, что у твердых растворов $MIn_{1-x}Nd_x(3O_4)_2$ и $A_{1-x}Nd_{2x/3}3O_4$ спектры люминесценции аналогичны по структуре и, следовательно, центры свечения имеют близкое строение. Кроме того, энергетические схемы, сохраняя основные характерные черты, отличаются друг от друга в различных соединениях величиной расщепления термов ΔE , причем у всех четырех термов 4I_1 , величина ΔE монотонно убывает с ростом параметра кристаллической решетки с [226].

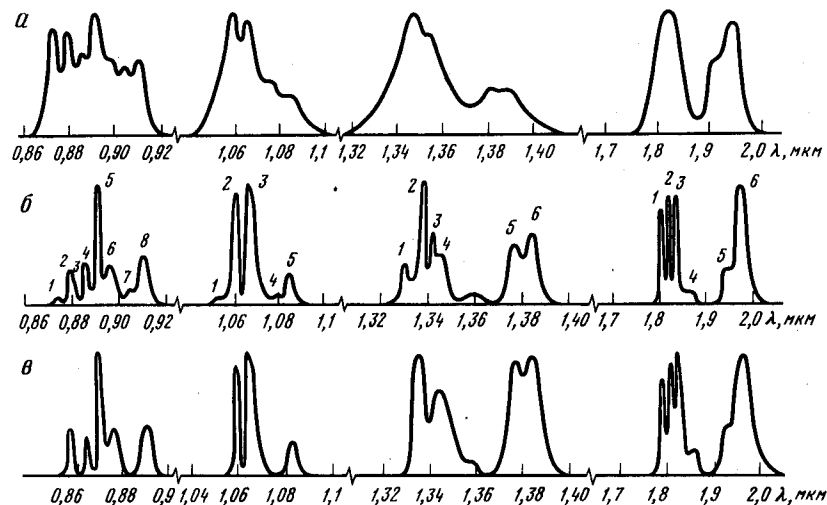


Рис.4.5. Спектры люминесценции ионов Nd^{3+} в кристаллах $\text{NaLa}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{MoO}_4)_2$ при различных температурах [264]
Т, К: а - 300; б - 77; в - 4,2

Лазерные кристаллы $\text{MIn}(\text{ЭO}_4)_2\text{-Nd}^{3+}$ ($\text{M}=\text{Li, Na}$; $\text{In}=\text{La, Gd}$; $\text{Э}=\text{Mo, W}$) могут генерировать не только в импульсном, но и в непрерывном режиме и с большей по сравнению с кристаллами $\text{CaЭO}_4\text{-Nd}^{3+}$ эффективностью [226].

На рис.4.5 приведены спектры люминесценции ионов Nd^{3+} в $\text{NaLa}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{MoO}_4)_2$, которые типичны для кристаллов со структурой шеелита. Характерной особенностью их является стабильная ширина спектральных линий, сохраняющаяся при охлаждении до температуры 77 и даже 4,2 К и при изменении концентрации ионов $\text{Nd}^{3+}(x)$ от 5 до 100 ат. % ($x=0,05+1,0$) [246]. Сильное неоднородное уширение спектральных линий Nd^{3+} в $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ связано с неупорядоченным расположением ионов РЗЭ и натрия. Возникающие при этом активные центры оказываются не вполне структурно-эквивалентными, а параметры кристаллического поля в месте нахождения ионов Nd^{3+} оказываются различными [247].

Повышение концентрации активатора приводит к заметному тушению люминесценции, о развитии которого можно судить по сокращению длительности возбужденного состояния иона Nd^{3+} в концентрационной серии $\text{NaLa}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{MoO}_4)_2$ [247].

Люминесценция Nd^{3+} в $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$. Излучательное время жизни люминесценции метастабильного уровня $^4F_{3/2}$ кристаллов $\text{KY}(\text{WO}_4)_2\text{-Nd}^{3+}$ составляет около 100 ± 10 мкс и остается неизменным в широком интервале концентраций (до 3 ат. %) и температур (до 700 К) [272].

На основании детального изучения спектров поглощения и люминесценции рассчитаны положения штарковских уровней иона Nd^{3+} в $\text{KY}(\text{WO}_4)_2\text{-Nd}^{3+}$ (табл.4.13). Отмечено, что в спектрах поглощения наряду с интенсивными линиями наблюдаются слабые сателлиты, свидетельствующие о том, что в $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ ионы Nd^{3+} могут образовывать по крайней мере еще один близкий по структуре активный центр.

Генерационные исследования выполнены на кристалле $\text{KY}_{0,97}\text{Nd}_{0,03}(\text{WO}_4)_2$, где Р|б. Эффект стимулированного излучения получен на линии А ($\lambda=10688$ Å), σ_s которой при 300 К равна $4,1 \cdot 10^{-19}$ см², с E_{Π} около 1,2 и 0,5 Дж при 300 и 77 К соответственно [258]. Для образцов другой ориентации (Р|б) при низких температурах стимулированное излучение можно ожидать и на линии 10708 Å, так как ее интенсивность в этом случае наибольшая [258].

Данные о спектральных зависимостях коэффициентов поглощения и пропускания, показателей преломления и их дисперсии, а также о ши-

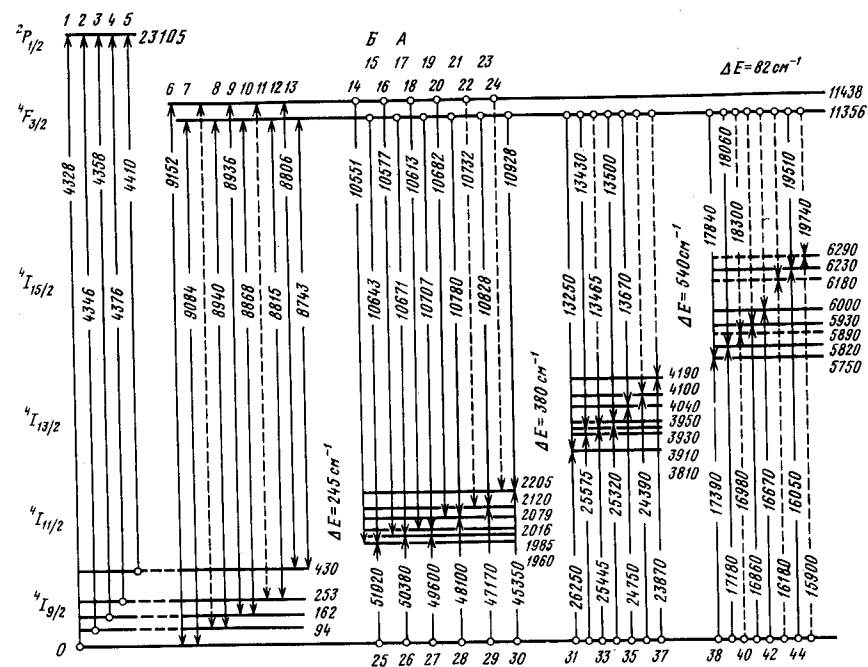


Рис.4.6. Схема кристаллического расщепления термов $^2P_{1/2}$, $^4F_{3/2}$ и $^4I_{9/2} - 15/2$ ионов Nd^{3+} в $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ при 77 К [258]

Штриховым стрелкам на схемах соответствуют недостаточно четкие линии на спектрах. Стрелки на спектрах указывают расщепление метастабильного состояния $^4F_{3/2}$. Переходы на схемах и соответствующие линии на спектрах связаны единой нумерацией. На схемах положение уровней указано в см⁻¹, а переходы между ними - в Å

рине запрещенной зоны неактивированных монокристаллов $M\text{Ln}(\text{WO}_4)_2$, где $M=\text{K}, \text{Rb}$; $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Y}$, представлены в работе [254].

Материалы со слоистой структурой. а) Луминесценция Nd^{3+} в $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$. На основании анализа спектров луминесценции и поглощения авторами работы [265] построена схема расщепления термов ионов активатора в лазерных кристаллах $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2-\text{Nd}^{3+}$ (см. рис.4.6, табл.4.13). Эти кристаллы отличаются высокой прозрачностью в ИК-области (от 3300 до 55000 Å), их спектры луминесценции характеризуются малым температурным и концентрационным смещением; значение расщепления метастабильного терма $^4F_{3/2}$ составляет 82 см^{-1} . В результате спектральных исследований в них обнаружен лишь один тип активных центров Nd^{3+} независимо от концентрации активатора. Это подтверждено данными структурных исследований (см. гл.2), свидетельствующих о том, что атомы Nd в рассматриваемом соединении располагаются в одной правильной системе точек.

Т а б л и ц а 4.13

Расщепление мультиплетов иона Nd^{3+}

Мультиплет	Положение штарковских уровней, см^{-1}	$\Delta E, \text{см}^{-1}$
Кристалл $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$, 77 К [258]		
$^4I_{9/2}$	0,104,155,306,355	355
$^4I_{11/2}$	1943,1961,2020,2112,2142,2180	237
$^4I_{13/2}$	3901,3915,3973,4076,4100,4143,4175	274
$^4I_{15/2}$	5860,5874,5952,5963,6074,6192,6240,6287	427
$^4F_{3/2}$	11300,11412	112
$^2P_{1/2}$	23041	
Кристалл $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$, 77 К [258]		
$^4I_{9/2}$	0,94,162,253,430	430
$^4I_{11/2}$	1960,1985,2016,2079,2120,2205	245
$^4I_{13/2}$	3810,3865,3904,3940,4030,4110,4195	385
$^4I_{15/2}$	5750,5820,5890,5930,6000,6180,6230,6290	540
$^4F_{3/2}$	11356,11438	82
$^2P_{1/2}$	23105	
Кристалл $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$, 77 К [264]		
$^4I_{9/2}$	0,92,156,229,403	403
$^4I_{11/2}$	1953,1989,2145,2173	220
$^4I_{13/2}$	3906,3934,3952,4008,4065,4113,4152	246
$^4I_{15/2}$	5841,5888,5933,6020,6211,6235,6307,6373	532
$^4F_{3/2}$	11383,11455	72

Эффект генерации на кристалле $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ (2,5 ат. % Nd^{3+} , $P_{\text{ла}}$) получен на линии 10669 Å с порогом $\sim 10 \text{ Дж}$ ($\Delta\nu=4 \text{ см}^{-1}$) [264]. Расчетное значение эффективного сечения стимулированного излучения $2 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$.

б) Луминесценция Nd^{3+} в $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$. Как показало исследование спектрально-луминесцентных характеристик монокристаллических образцов $\text{BaGd}_{2(1-x)}\text{Nd}_{2x}(\text{MoO}_4)_4$ (БГМ), выращенных методом Чохральского [273], максимум интенсивности соответствует составу $x=0,075$, т.е. концентрация Nd^{3+} равна $4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [274]. Изучение времени жизни возбужденного состояния ионов Nd^{3+} в зависимости от их концентрации свидетельствует, по данным тех же авторов, о характерном для БГМ кросс релаксационном механизме тушения луминесценции.

В отличие от других составов в $\text{BaGd}_{1,85}\text{Nd}_{0,15}(\text{MoO}_4)_4$ отмечена тенденция к генерации сигнала с более или менее регулярной временной структурой. Вероятной причиной возникновения регулярных пульсаций является наличие у самого лазерного элемента селективирующих свойств, обусловленных его слоистым строением [274].

Луминесцентные материалы с повышенной концентрацией активатора. В последнее десятилетие синтезирован ряд луминесцентных материалов с концентрацией иона-активатора (Nd^{3+}) в 30–50 раз более высокой, чем в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}-\text{Nd}^{3+}$. Характерной особенностью высококонцентрированных лазерных материалов по сравнению с остальными известными активными средами является аномально слабый эффект концентрационного тушения луминесценции, что позволяет создавать в этих материалах при оптической накачке значительные коэффициенты усиления в ограниченных объемах. Причины, обуславливающие этот эффект, рассмотрены в работах [272,275].

Одним из условий, определяющих слабое тушение луминесценции, является большое расстояние между взаимодействующими частицами (ионами Nd^{3+}). Из двойных молибдатов и вольфраматов щелочных и редкоземельных элементов изолированность полиэдров РЗЭ друг от друга отмечалась у соединений составов $\text{Na}_5\text{Ln}(\text{SO}_4)_4$, $\text{M}_5\text{Ln}(\text{MoO}_4)_4$ ($M=\text{K}, \text{Rb}$) и изоструктурных $\alpha\text{-RbLa}(\text{MoO}_4)_2$.

а) Луминесценция Nd^{3+} в $\text{Na}_5\text{Nd}(\text{SO}_4)_4$. Соединения состава $\text{Na}_5\text{Ln}(\text{SO}_4)_4$ ($\text{Ln}=\text{Mo}, \text{W}$) кристаллизуются в структурном типе, производном от структуры шеелита [276,277]. Взаимная удаленность атомов РЗЭ (более 6 Å) позволяет достигать больших концентраций активатора в твердых растворах $\text{Na}_5\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{SO}_4)_4$ (вплоть до $x=1$) без значительного концентрационного тушения. Общий характер положения уровней, полученный на основании анализа спектров луминесценции и поглощения иона Nd^{3+} , в обоих соединениях один и тот же, хотя величина расщепления уровня $^4F_{3/2}$ у $\text{Na}_5\text{Nd}(\text{MoO}_4)_4$ (25 см^{-1}) несколько больше, чем у $\text{Na}_5\text{Nd}(\text{WO}_4)_4$ (20 см^{-1}), и их центры тяжести лежат ниже [275,278].

б) Люминесценция Nd^{3+} в кристаллах типа пальмита. Впервые люминесценция Nd^{3+} в поликристаллических образцах и монокристаллах $\text{M}_5\text{Nd}(\text{MoO}_4)_4$ ($\text{M}=\text{K}, \text{Rb}$) описана в работе [278], где было показано, что кристаллы $\text{K}_5\text{Nd}(\text{MoO}_4)_4$ можно рассматривать как перспективные матрицы для микролазеров. В последующих работах [279–281] по исследованию спектрально-люминесцентных и лазерных характеристик монокристаллов получен большой экспериментальный материал, подтверждающий это.

Наличие в структуре пальмита нескольких типов низкосимметричных полиэдров с различной симметрией, а также нескольких типов активаторных центров проявляется в оптических спектрах иона Nd^{3+} в кристаллах. На рис. 4.7 приведены спектры поглощения, соответствующие переходам из основного состояния $^4\text{I}_{9/2}$ на штарковские компоненты уровня $^4\text{F}_{3/2}$ и синглетный уровень $^2\text{P}_{1/2}$. Анализ этих спектров показал, что уровень $^4\text{F}_{3/2}$ имеет две компоненты со значительным расстоянием между ними (167 см^{-1}). Причиной этого является низкая симметрия локального окружения иона неодама, а наличие вариации симметрии окружения приводит к неоднородному уширению линий в спектрах. Последнее подтверждает результаты рентгеноструктурного анализа, согласно которым в рассматриваемой структуре имеется пять сортов атомов неодама.

На рис. 4.8 дана схема штарковской структуры уровней иона Nd^{3+} в $\text{K}_5\text{Nd}(\text{MoO}_4)_4$, построенная на основании анализа спектров поглощения и люминесценции при температурах 4,2, 77 и 300 К. При переходе от соединений с $\text{M}=\text{K}$ к соединениям с $\text{M}=\text{Rb}$ существенных изменений в структуре спектров Nd^{3+} не происходит. Некоторое сужение линий в спектрах $\text{Rb}_5\text{Nd}(\text{MoO}_4)_4$ свидетельствует о возрастании упорядоченности структуры, уменьшении дисперсии статистического распределения ионов Nd^{3+} по М-позициям.

Времена жизни люминесценции иона Nd^{3+} в соединениях $\text{M}_5\text{Nd}(\text{MoO}_4)_4$ составляют 70 и 78 мкс для К и Rb соответственно. Эффективное сечение вынужденного излучения, измеренное при комнатной температуре, составляло для этих металлов соответственно $1 \cdot 10^{-19}$ и $1,4 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ [275].

Впервые эффект стимулированного излучения Nd^{3+} в $\text{K}_5\text{Nd}(\text{MoO}_4)_4$ был получен на монокристалле размерами $2 \times 2,5 \times 0,3 \text{ мм}$ [278, 280] и рабочими поверхностями, представляющими собой естественные сколы. Порог возбуждения генерации в конфокальном резонаторе с пропусканием зеркал $P_1=20\%$ и $P_2=0,1\%$ составил 10 мДж/мм^2 .

в) Люминесценция в кристаллах $\text{CsLa}(\text{WO}_4)_2$. Авторами работы [269] исследованы люминесцентные свойства и стимулированное излучение ионов Nd^{3+} в кристаллах $\text{CsLa}(\text{WO}_4)_2\text{-Nd}^{3+}$ при различных концентрациях иона-активатора (0,5–7 ат.%). При этом особое внимание было уделено возбуждению низкорогового стимулированного излучения ак-

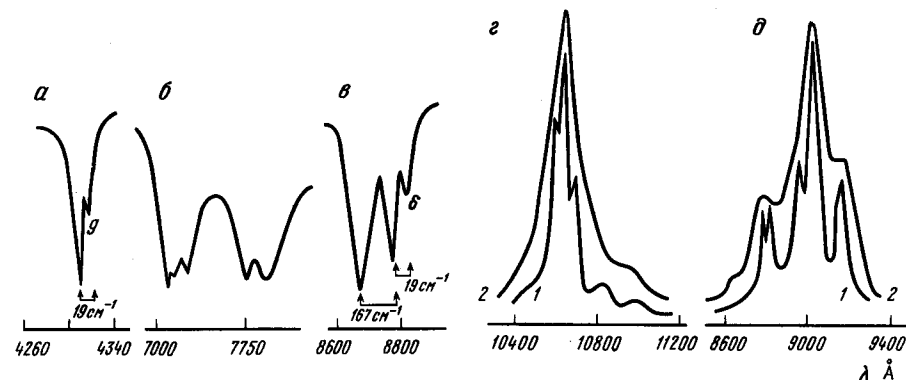


Рис. 4.7. Спектры поглощения (а, б, в) и люминесценции (г, д) ионов Nd^{3+} в $\text{K}_5\text{Nd}(\text{MoO}_4)_4$

а - $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$; б - $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}, ^2\text{H}_{9/2}, ^4\text{F}_{7/2}, ^4\text{F}_{5/2}$; в - $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$; г - $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$; д - $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$.

Кривые 1 и 2 соответствуют температурам 77 и 300 К

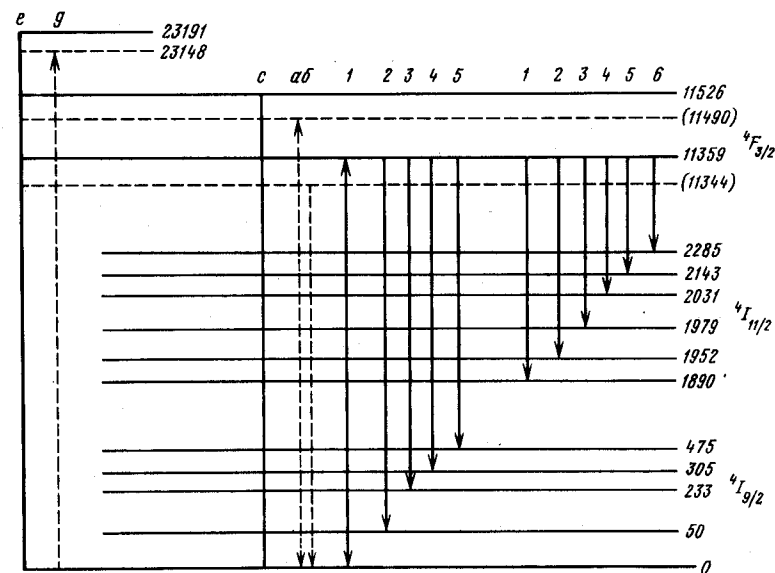


Рис. 4.8. Схема кристаллического расщепления уровней $^2\text{P}_{1/2}$, $^4\text{F}_{3/2}$ и $^4\text{I}_{9/2}; 11/2$ ионов Nd^{3+} в кристаллах $\text{K}_5\text{Nd}(\text{MoO}_4)_4$

Пунктир - уровни возможных типов центров, отличных от основных

Таблица 4.14

Спектроскопические параметры кристаллов $\text{CsLa}(\text{WO}_4)_2\text{-Nd}^{3+}$ [269]

Канал излучения	T, К	Длина волны стимулированного излучения, мкм	Порог возбуждения генерации, Дж	Ширина линии генерации, см ⁻¹	Эффективное пиковое поперечное сечение перехода, $\sigma_e \cdot 10^{19} \text{ см}^2$
$^4P_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	300	1,0575	1,2	~3	17
	~100	1,0581	0,9	~1	4,1
$^4P_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$	300	1,3298	5,2	~4	0,8

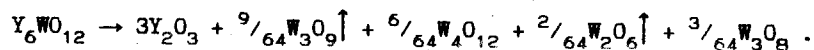
тиватора на межшарковских переходах двух его мультитиплетных каналов: $^4P_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ и $^4P_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$. При минимальной концентрации ионов Nd^{3+} концентрационное тушение люминесценции с уровней мультиплета $^4P_{3/2}$ отсутствует и в интервале температур от 77 до 600 К параметры люминесценции остаются практически неизменными [269].

Спектроскопические параметры стимулированного излучения кристаллов $\text{CsLa}(\text{WO}_4)_2\text{-Nd}^{3+}$, представленные в табл.4.14, свидетельствуют о перспективности их практического использования в лазерной технике.

4.4. Некоторые физико-химические свойства

Возможности практического применения любого соединения во многом определяются его физико-химическими параметрами. Хотя существующая в настоящее время информация о физико-химических свойствах молибдатов и вольфраматов РЗЭ весьма ограничена, имеющиеся данные свидетельствуют о широких и, очевидно, не до конца раскрытых возможностях использования этих соединений. В этом разделе собраны имеющиеся литературные данные об их термической и химической устойчивости, а также каталитической активности.

Оксивольфраматы РЗЭ с высоким содержанием редкоземельного компонента являются тугоплавкими соединениями [186]. Изучены возможности их применения в МГД-генераторах [282]. Проведено исследование керамических материалов на основе Y_6WO_{12} [283-285]. Установлено, что кажущаяся энергия активации спекания составляет 340-380 кДж/моль; добавка CaO интенсифицирует процесс спекания и подавляет рост зерен [283]. Соединение Y_6WO_{12} устойчиво при температурах вплоть до 1900 К, а при более высоких температурах разлагается по следующей реакции:



240

При этом изменение свободной энергии составляет 117 кДж/моль, а изменение энтропии - 13 Дж/моль.

На начальном этапе компонент WO_3 испаряется по реакции 0-го порядка, а на последующих скорость испарения лимитируется диффузией через слой Y_2O_3 [284]. С уменьшением содержания редкоземельного компонента температуры разложения соединений состава Ln_2O_3 закономерно понижаются, а давление пара O_3 над отжигаемыми при одинаковых температурах образцами увеличивается. Например, фаза, содержащая 50% Y_2O_3 и 50% WO_3 , уже при 1870 К теряет до 3% массы и конечным продуктом реакции является Y_6WO_{12} [286].

В равных условиях давление паров MoO_3 над молибдатами РЗЭ выше, чем над аналогичными вольфраматами, т.е. температуры начала разложения соединений состава $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ оказываются несколько ниже, чем $\text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_7$. В частности, при 1550 К соединение $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ теряет ощутимое количество MoO_3 , а при длительной выдержке при 1720 К конечный продукт представляет собой Sc_2O_3 [287]. Аналогичный вольфрамат устойчив до 1770 К. Вследствие испарения из расплавов MoO_3 (при температурах выше 1500 К) выращиваемые методом Чохральского монокристаллы $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ часто содержат примесные включения оксимолибдатов $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_6$ [288]. При переходе к двойным молибдатам и вольфраматам, особенно со щелочными элементами, высокотемпературная устойчивость соединений также понижается с уменьшением содержания редкоземельного компонента.

Отношение рассматриваемых соединений к минеральным и органическим кислотам, щелочам и другим агрессивным химическим средам за малым исключением не являлось предметом специальных исследований. Было показано, что вольфраматы состава $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ медленно растворяются в фосфорной, щавелевой, винной и лимонной кислотах [289,290]. Интенсивнее процесс растворения происходит в горячих смесях минеральных кислот с обязательным присутствием H_3PO_4 . Кипящие концентрированные растворы NH_4NO_3 и NH_4Cl разлагают эти соединения полностью в течение примерно 6 ч. Разбавленные минеральные кислоты, водные растворы щелочей и аммиака взаимодействуют с соединениями $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ при комнатной температуре относительно медленно, однако уже при 350-400 К в 1 и 10 Н растворах HCl , HNO_3 и H_2SO_4 или 10 Н растворах NaOH и KOH они разлагаются практически полностью в течение 2 ч.

В большей степени сказанное относится к двойным молибдатам и вольфраматам. Соединения с тяжелыми щелочными элементами (Rb , Cs) могут гидролизаться не только в разбавленных растворах щелочей и кислот, но даже в чистой воде. Некоторые соединения этого типа, особенно содержащие большие количества щелочного элемента, разрушаются атмосферной влагой при длительном хранении на воздухе. Предложен структурный механизм оводнения соединений со структурой

пальмиерита [291], по которому молекулы H_2O внедряются в пространство между слоями $[M(3O_4)_2]_{2\infty}$. Понижение устойчивости соединений состава $K_3Ln(MoO_4)_4$ к атмосферной влаге в соответствии с данными [290] происходит с увеличением атомного номера РЗЭ.

Другой пример, иллюстрирующий взаимосвязь интенсивности гидратации безводных соединений РЗЭ с их строением, представлен в работе [292]. Кристаллизующиеся в семействе структур типа $Sc_2(WO_4)_3$ соединения состава $Ln_2(3O_4)_3$ ($Ln=Ho+Yb$) гидролизуются настолько интенсивно, что без специальных мер предосторожности не удается

Т а б л и ц а 4.15

Влияние добавки вольфрамов и молибдатов РЗЭ
на синтез фенилизотианата в присутствии
катализатора $PdCl_2$ -пиридин [297]

Добавка	Конверсия нитробензола, %	Выход фенилизотианата, %	Селективность
$3La_2O_3 \cdot MoO_3$	15	10	67
$La_2O_3 \cdot MoO_3$	39	25	64
$La_2O_3 \cdot MoO_3$	52	27	52
$La_2O_3 \cdot 3MoO_3$	57	56	90
$La_2O_3 \cdot 4MoO_3$	90	84	93
$Ce_2O_3 \cdot 3MoO_3$	66	54	82
$Pr_2O_3 \cdot 2MoO_3$	69	68	98
$Pr_2O_3 \cdot 3MoO_3$	56	46	82
$3Nd_2O_3 \cdot MoO_3$	13	9	69
$Nd_2O_3 \cdot MoO_3$	92	88	95
$6Nd_2O_3 \cdot 7MoO_3$	77	75	97
$Nd_2O_3 \cdot 3MoO_3$	78	74	95
$Nd_2O_3 \cdot 4MoO_3$	69	66	96
$La_2O_3 \cdot WO_3$	31	27	87
$La_2O_3 \cdot 2WO_3$	38	34	89
$La_2O_3 \cdot 3WO_3$	47	44	95
$Pr_2O_3 \cdot WO_3$	40	39	98
$Pr_2O_3 \cdot 2WO_3$	35	34	97
$Pr_2O_3 \cdot 3WO_3$	22	21	95
$Pr_2O_3 \cdot 4WO_3$	40	55	88

П р и м е ч а н и е.

Условия синтеза: $T=485$ К; $P_{CO}=100$ атм; время реакции 1 ч; начальная концентрация нитробензола 20%.

провести исследование их физико-химических свойств даже при наличии крупных монокристаллов.

В технологических разработках приходится считаться с тем, что в присутствии восстановителей молибдаты и вольфраматы РЗЭ (как простые, так и двойные), за исключением Ln_6WO_{12} , разлагаются, приводя к образованию соединений с низкими степенями окисления W и Mo. В системах $Ln_2O_3-WO_3$ при температурах около 1000 К водород восстанавливает вольфраматы до оксидов вольфрамов с большим содержанием РЗЭ и даже до металлического вольфрама [293]. При этом для восстановления соединений состава Ln_3O_5 с высоким содержанием Ln_2O_3 требуется закономерное повышение температуры реакции.

По-видимому, это свойство молибдатов РЗЭ может быть использовано при получении разнообразных катализаторов для органического синтеза [294-296]. Показано, что молибдаты состава $mLn_2O_3 \cdot nMoO_3$ ($Ln=La, Ce, Pr, Nd$) при $m/n \leq 1$ значительно увеличивают активность и эффективность катализатора $PdCl_2$ -пиридин в синтезе фенилизотианата карбонилированием нитробензола оксидом углерода [291]. При этом выход фенилизотианата экстремально зависит от температуры реакции. В присутствии катализатора $PdCl_2$ -пиридин- $La_2O_3 \cdot 4MoO_3$ фенилизотианат устойчив и в оптимальных условиях (температура 478 К, давление 0-100 атм, время реакции 15 мин) образуется с выходом 95% при полной конверсии нитробензола (табл.4.15).

Приведенные данные дают основание полагать, что многие вольфраматы и молибдаты РЗЭ окажутся перспективными материалами как для традиционных химических технологий, так и для новейших разработок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Най Дж. Физические свойства кристаллов. М.: Мир, 1967. 385 с.
2. Вустер У. Применение тензоров и теории групп для описания физических свойств кристаллов. М.: Мир, 1977. 383 с.
3. Современная кристаллография. М.: Наука, 1981. Т.4: Физ. свойства кристаллов. 495 с.
4. Ройтберг М.В., Клейнман И.А., Рабинович А.З. и др. Реактивы и особо чистые вещества. М., 1973. С.80-88. (Тр.ИРЕА; Вып.35).
5. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.
6. Вениццев Д.Н., Гагулин В.В., Любимов В.Н. Сегнетомагнетики. М.: Наука, 1982. 224 с.
7. Смоленский Г.А., Чупис С.А. // Успехи физ. наук. 1982. Т.137. С.415-448.
8. Вениццев Д.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985. 256 с.

9. Дробышев Л.А., Фролина Н.Т., Алякин В.Н. и др.// Электронная техника. Материалы. 1969. №1. С.91-102.
10. Pandey R.K., Castellanos-Guzman A.G.// Solid State Commun. 1978. Vol. 25. P. 283-288.
11. Borchardt H.J., Bierstedt P.E.// Appl. Phys. Lett. 1966. Vol. 8. P. 50-52.
12. Borchardt H.J., Bierstedt P.E.// J. Appl. Phys. 1967. Vol. 38. P. 2057-2060.
13. Cross L.E., Prouskova A., Cummins S.E.// Phys. Rev. Lett. 1968. Vol. 21. P. 812-814.
14. Дробышев Л.А., Рабинович А.З., Венедцев Д.Н.// Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1970. Т. 34. С. 2528-2540.
15. Cummins S.E.// Ferroelectrics. 1970. Vol. 1. P. 11-17.
16. Bell M.I., Shaulov A., Tsuo Y.H. et al.// Bull. Amer. Phys. Soc. 1978. Vol. 23. P. 197-201.
17. Keve E.T., Abrahams S.C., Nassau K., Glass A.M.// Solid State Commun. 1970. Vol. 8. P. 1517-1520.
18. Рабинович А.З., Ройтберг М.Б.// Кристаллография. 1970. Т. 15. С. 1171-1175.
19. Рабинович А.З., Сафанов А.Н.// Там же. С. 181-183.
20. Ullman F.G., Ganguly B.N., Zeldler J.R.// J. Electron. Mater. 1972. Vol. 1. P. 425-434.
21. Sawaguchi E., Cross E.// J. Appl. Phys. 1973. Vol. 44. P. 2541-2544.
22. Ullman F.G., Ganguly B.N., Hardy J.R.// Ferroelectrics. 1971. Vol. 2. P. 303-306.
23. Ullman F.G., Cheung K.M., Rakes G.A., Ganguly B.N.// Ibid. 1975. Vol. 9. P. 63-64.
24. Богомолов А.А., Дабика Т.А., Ермишина Н.А.// Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Калинин: КГУ, 1979. С. 130-136.
25. Shaulov A., Bell M.I., Smith W.A.// J. Appl. Phys. 1979. Vol. 50. P. 4913-4919.
26. Богомолов А.А., Дабика Т.А.// Тез. докл. IX Всесоюз. совещ. по сегнетоэлектричеству. Ростов н/Д, 1979. Ч. 2. С. 194.
27. Prouskova A.// J. Phys. Soc. Jap. 1969. Vol. 27. P. 1699.
28. Вировков А.М., Милов В.П., Варанов А.Н., Прохорцева Т.М.// ФТТ. 1971. Т. 13. С. 3108-3110.
29. Cheung K.M., Ullman F.G.// Phys. Rev. B. 1974. Vol. 10. P. 4760-4764.
30. Бегоров В.М., Косяк С.Х., Леманов В.В., Полдобская Т.М.// ФТТ. 1981. Т. 23. С. 2482-2484.
31. Ласечник Л.А., Славяренко Н.В., Димарова Е.Н.// Тез. докл. IX Всесоюз. совещ. по сегнетоэлектричеству. Ростов н/Д, 1979. Ч. 1. С. 245.
32. Newkyn R.E., McKinsty H.A., Gregg C., Stitt W.R.// Phys. status solidi. 1969. Vol. 32. P. K49-K51.

33. Pytte E.// Solid State Commun. 1970. Vol. 8. P. 2101-2104.
34. Kobayashi J., Sato Y., Nakamura T.// Phys. status solidi a. 1972. Vol. 14. P. 259-264.
35. Jettischko W.// Acta crystallogr. B. 1972. Vol. 28. P. 60-76.
36. Jettischko W.// Ibid. Vol. 29. P. 2074-2081.
37. Fouse K.J., Konak C.// Czechosl. J. Phys. B. 1972. Vol. 24. P. 995-1006.
38. Кобаяси Дж., Сэсу Я., Накамура Т.// Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1977. Т. 41. С. 460-469.
39. Nakamura T., Kondo T., Kumada A.// Solid State Commun. 1971. Vol. 9. P. 2265-2268.
40. Kumada A.// J. Phys. Soc. Jap. 1973. Vol. 35. P. 941.
41. Kumada A.// IEEE Trans. Electron. Devices. 1973. Vol. 20. P. 866-873.
42. Midorikawa M., Ishibashi Y., Takagi Y.// J. Phys. Soc. Jap. 1974. Vol. 37. P. 1583-1584.
43. Scheiding C., Schmidt G., Kirsten H.D.// Krist. und Techn. 1973. Bd. 8. S. 311-321.
44. Atzu K., Kumada A., Yumoto H., Ashida S.// J. Phys. Soc. Jap. 1969. Vol. 27. P. 511.
45. Schneiding G., Schmidt G.// Phys. status solidi b. 1972. Vol. 53. P. K95-K98.
46. Smith A.W., Burns G.// Phys. Lett. A. 1969. Vol. 28. P. 501-502.
47. Kumada A.// Ibid. Vol. 30. P. 186-187.
48. Kumada A., Yumoto S., Ashida S.// Proc. II Intern. Meet. Ferroelectricity. Kyoto, 1969. P. 351-353.
49. Epstein D.J., Herrick W.V., Turek R.P.// Solid State Commun. 1970. Vol. 8. P. 1491-1493.
50. Garland C.W.// Physical acoustics: Principles and methods. Ed. W.P. Mason, R.N. Thurston. London. Acad. press, 1964-1970. Vol. 7. P. 52-148.
51. Abrahams S.C., Keve E.T.// Ferroelectrics. 1971. Vol. 2. P. 129-154.
52. Abrahams S.C.// Mater. Res. Bull. 1971. Vol. 6. P. 881-890.
53. Atzu K.// J. Phys. and Chem. Solids. 1971. Vol. 32. P. 1959-1969.
54. Atzu K.// J. Phys. Soc. Jap. 1973. Vol. 35. P. 1704-1712; 1974. Vol. 36. P. 1273-1279.
55. Чижиков С.Н., Сорокин Н.Г., Островский Б.Н., Мелешина В.А.// Письма в ЖЭТФ. 1971. Т. 14. С. 490-493.
56. Courdille J.M., Dumas J.// Phys. Rev. B. 1973. Vol. 8. P. 1129-1131.
57. Courdille J.M., Doroche R., Dumas J.// J. phys. 1975. Vol. 736. P. 891-895.
58. Courdille J.M., Dumas J.// J. Phys. Lett. 1975. Vol. 24. P. 195-197.
59. Itoh S., Nakamura T.// Solid State Commun. 1974. Vol. 15. P. 195-197.

60. Чиликов С.И., Мубалов Л.А., Щедрина Н.В., Сорокин Н.Г. // Механизмы релаксационных явлений в твердых телах. Каунас: КПИ, 1974. С. 213-217.
61. Вояж С.Х., Лайтман Б.Д., Леманов В.В., Таганцев А.К. // Проблемы исследования свойств сегнетозлектриков: VIII Всесоюз. конф. по сегнетозлектричеству: Тез. докл. Ужгород, 1974. Ч. 2. С. 121-122.
62. Вояж С.Х., Вагдасаров Х.С., Леманов В.В. и др. // ФТТ. 1974. Т. 16. С. 143-151.
63. Вояж С.Х., Лайтман Б.Д., Леманов В.В. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1975. Т. 68. С. 689-697.
64. Щедрина Н.В. // Изв. вузов. Физика. 1975. № 11. С. 11-17.
65. Агашев Б.А., Вояж С.Х., Леманов В.В., Полтовская Т.М. // ФТТ. 1978. Т. 20. С. 3480-3482.
66. Вояж С.Х., Лайтман Б.Д., Леманов В.В., Смоленский Г.А. // Проблемы исследования свойств сегнетозлектриков: VIII Всесоюз. конф. по сегнетозлектричеству: Тез. докл. Ужгород, 1974. Ч. 2. С. 120-121.
67. Toledano J.C. // Ann. télécommun. 1974. Vol. 29. P. 249-270.
68. Sapriel J. // Phys. Rev. B. 1975. Vol. 12. P. 5128-5140.
69. Janovec V. // Ferroelectrics. 1976. Vol. 12. P. 43-63.
70. Hschli U.T. // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 6. P. 1814-1823.
71. Itoh S., Nakamura T. // Phys. Lett. A. 1973. Vol. 44. P. 461-462.
72. Morozova G.P., Serdobolskaya O.Y. // Ferroelectrics. 1987. Vol. 75. P. 449-453.
73. Дорогин В.И., Жюга Л.В. // Сегнето- и пьезоэлектрики в ускорении научно-технического прогресса. М.: МДНП, 1987. С. 75-79.
74. Jeggo C.R. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1972. Vol. 5. P. L133-L134.
75. Мелешина В.А., Инденбом В.Л., Вагдасаров Х.С., Полтовская Т.М. // Кристаллография. 1973. Т. 18. С. 1218-1226.
76. Barkley J.R., Jettischko W. // J. Appl. Phys. 1973. Vol. 44. P. 938-944.
77. Flippin R.B., Haas C.W. // Solid State Commun. 1973. Vol. 13. P. 1207-1209.
78. Sotomaya T., Kobayashi J. // Phys. status solidi a. 1974. Vol. 26. P. 325-336.
79. Kirsten H.D., Bohm J., Scheiding C., Blumberg H. // Krist. und Techn. 1973. Bd. 8. S. 303-309.
80. Haas C.W., Gaep W.F. // Phys. Lett. 1974. Vol. 49. P. 77-78.
81. Blumberg H., Kirsten H.D. // Wiss. Beitr. M.-Luter- Univ. Halle-wittenberg. Ferroelektrizität. 1978. № 5. S. 61-71.
82. Kumada A. // Ferroelectrics. 1974. Vol. 7. P. 145-146.
83. Yamamoto N., Yagi K., Honto G. // Phil. Mag. Ser. 8. 1974. Vol. 30. P. 1161-1164.
84. Yamamoto N., Yagi K., Honda G. // Phys. status solidi a. 1977. Vol. 41. P. 523-534; Vol. 42. P. 257-265.

85. Bhalla A., Cross L.E. // Mater. Sci. 1977. Vol. 12. P. 2346-2347.
86. Большакова Н.Н., Колякова Н.С., Некрасова Г.М. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1981. Т. 45. С. 1666-1671.
87. Barkley J.R., Britner L.H., Hovan E.M., Waring R.K. // Ferroelectrics. 1972. Vol. 3. P. 191-197.
88. Newham R.E., Miller C.S., Cross L.E., Cline T.W. // Phys. status solidi a. 1975. Vol. 32. P. 69-78.
89. Большакова Н.Н. // Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики: Межвуз. темат. сб. науч. тр. Калинин: Калинин. ун-т, 1987. С. 41-55.
90. Рудяк В.М. Процессы переключения в нелинейных кристаллах. М.: Наука, 1986. 248 с.
91. Попов С.А., Флерова С.А., Цыган И.Л. // Диэлектрические кристаллы сложных окислов. Днепропетровск: ДГУ, 1987. С. 20-25.
92. Флерова С.А., Цыган И.Л. // Кристаллография. 1987. Т. 32. С. 1047-1048.
93. Suzuki K. // Solid State Commun. 1972. Vol. 11. P. 937-939.
94. Flippin R.B. // J. Appl. Phys. 1975. Vol. 46. P. 1068-1071.
95. Вояж С.Х., Леманов В.В., Смоленский Г.А. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 217. С. 83-85.
96. Frouskova A., Frousek J. // Phys. status solidi a. 1975. Vol. 32. P. 213-219.
97. Лайтман Б.Д., Таганцев А.К. // ФТТ. 1975. Т. 17. С. 1734-1743.
98. Shepherd I., Barkley J.R. // Solid State Commun. 1972. Vol. 10. P. 123-126.
99. Aze J.D., Dorner B., Shirane G. // Phys. Rev. Lett. 1971. Vol. 26. P. 519-523.
100. Aze J.D., Dorner B., Shirane G. // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 6. P. 1950-1963.
101. Fleury P.A. // Solid State Commun. 1970. Vol. 8. P. 601-605.
102. Shepherd I.F. // Ibid. 1971. Vol. 9. P. 1857-1860.
103. Petzelt J., Dvorak V. // Phys. status solidi b. 1971. Vol. 46. P. 413-423.
104. Ullman F.G., Holden B.J., Ganquilo B.N., Hardy J.R. // Phys. Rev. B. 1973. Vol. 8. P. 2991-2998.
105. Boyer L.L., Hardy J.R. // Ibid. P. 2205-2213.
106. Scott J.P. // Rev. Mod. Phys. 1974. Vol. 46. P. 83-128.
107. Kittel C. // Solid State Commun. 1972. Vol. 10. P. 119-121.
108. Suzuki K. // Ibid. 1973. Vol. 11. P. 937-939.
109. Shigenari T., Takagi Y., Wakabayashi Y. // Ibid. 1976. Vol. 14. P. 1271-1273.
110. Mithallovic D., Ryan J.F., Wiltshire M.C.K. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1987. Vol. 20. P. 3047-3061, 3063-3073.
111. Petzelt J. // Solid State Commun. 1971. Vol. 9. P. 1485-1588.
112. Dvorak V. // Phys. status solidi b. 1971. Vol. 46. P. 763-772.

113. Nakamura T., Kondo T., Kumada A.// Phys.Lett.A.1971.Vol.36. P.141-142.
114. Блюз О.Р., Куликов Н.М.// Изв.АН СССР.Сер.физ.1975.Т.39.С.978-982.
115. Konak C., Chapelle J., Matras J.// Phys.status solidi b.1975. Vol.67.P.K47-K50.
116. Kojima S., Ohi K., Nakamura T.// J.Phys.Soc.Jap.1976.Vol.41. P.162-166.
117. Ptsarev R.V., Markovin P.A., Kasimov A.I.// Ferroelectrics. 1978.Vol.21.P.355-357.
118. Кумода А., Номура С.// Серамикакузу.1971.Т.6.С.590-597. На яп. яз.
119. Kumada A.// IEEE Trans.Sonics and Ultrasonics.1972.Vol.19. P.115-123.
120. Kobayashi J., Uesu Y., Sotomachi H.// Ferroelectrics.1978. Vol.21.P.345-346.
121. Фоусек Я., Гловарова М.// Проблемы исследования свойств сегнетоэлектриков: VIII Всесоюз.конф.Тез.докл. Ужгород,1974. Ч.2. С.45.
122. Анистратов А.Т., Александров К.С., Мартынов В.Г. и др.// Там же. С.50.
123. Miller R.C., Nordland W.A., Nassau K.// Ferroelectrics. 1970. Vol.2.P.97-99.
124. Fisher R.A., Hornung E.W., Brodale G.E., Glaque W.F.// J. Chem.Phys.1972.Vol.56.P.193-212, 5007-5018, 6118-6125; 1973. Vol.59.P.5796-5809; 1978.Vol.69.P.2892-2900.
125. Fisher R.A., Hornung E.W., Brodale G.E., Glaque W.F.// J. Chem.Phys.1975.Vol.63.P.1295-1308.
126. Lal H.B., Pandey R.N.// Ztsch.Naturforsch.A.1978.Bd.33.S.235-237.
127. Lal H.B., Pratar V.// J.Mater.Sci.1982.Vol.17.P.377-382.
128. Dybey B.L., Das L.I., Tiwari B.N.// Ind.J.Pure.and Appl.Phys. 1978.Vol.16.P.590-593.
129. Pratar V., Lal H.B.// Nat.Aoad.Sci.Lett.(India).1978.Vol.11. P.381-382.
130. Tripathi A.K., Lal H.B.// J.Phys.Soc.Jap.1980.Vol.49.P.1896-1901.
131. Pratar V., Gaur K., Lal H.B.// Mater.Res.Bull.1987.Vol.68. P.300-306.
132. Лебасюк А.П., Санников Д.Г.// ФТТ.1970.Т.12.С.2697-2700.
133. Лебасюк А.П., Санников Д.Г.// Успехи физ.наук.1974.Т.112. С.561-589.
134. Boyer L.L., Hardy J.R.// Solid State Commun.1972.Vol.11.P.555-558.

135. Boyer L.L., Hardy J.R.// Phys.Rev.B.1973.Vol.8.P.2205-2213.
136. Вилиц Р., Лики В. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики.М.: Мир,1982. 391 с.
137. Сиряков В.А., Лебасюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах.М.:Наука,1983. 240 с.
138. Физика сегнетоэлектрических явлений.М.:Наука,1985. 394 с.
139. Aizu K.// J.Phys.Soc.Jap.1972.Vol.33.P.629-634.
140. Барфуд Дж., Тейлор Дж. Полярные диэлектрики и их применение. М.:Мир,1981. 526 с.
141. Мборнеба Л.И., Веневцев Д.Н.// Изв.АН СССР.Сер.физ.1969.Т.33. С.1152-1157.
142. Сальников В.Д., Титова С.А., Томашпольский Д.Я. и др.// Кристаллография.1971.Т.16.С.1045-1047.
143. Клевцов П.В., Ковеева Л.П., Протасова В.И. и др.// Там же. 1975.Т.20.С.57-62.
144. Вфремов В.А., Глицинский А.Р., Трунов В.К.// Там же. С.138-141.
145. Клевцов П.В., Ковеева Л.П., Клевцова Р.Ф.// Изв.АН СССР.Неорганич.материалы.1974.Т.38.С.287-292.
146. Лаворак В.И., Вфремов В.А.// Кристаллография.1987.Т.32.С.378-384.
147. Maeda M., Satyama K., Ikeda T.// Jap.J.Appl.Phys.1979.Vol.18. P.25-29.
148. Егорова А.Н., Провоторов М.В., Майер А.А.// Тез.докл.III Всесоюз.конф.по физ.-хим.основам технологии сегнетоэлектр.и родствен.материалов (Звенигород):М.:Наука,1988.С.235.
149. Томашпольский Д.Я., Веневцев Д.Н., Антонов Г.Н.// Журн.эксперим.и теорет.физики.1965.Т.49.С.367-372.
150. Томашпольский Д.Я., Веневцев Д.Н., Безноздрев В.Н., Комаринский А.И.// Там же.1967.Т.52.С.100-102.
151. Дудник Е.Ф., Куосе Г.А.// Изв.АН СССР.Сер.физ.1983.Т.47. С.420-434.
152. Клевцов П.В., Клевцова Р.Ф.// Журн.структур.химии.1977.Т.18. С.419-439.
153. Клевцова Р.Ф., Клевцов П.В.// Кристаллография.1970.Т.15.С.953-959.
154. Валашов В.А., Слюсская М.П., Зевин Л.С. и др.// Там же.1972. Т.17.С.1245-1246.
155. Дудник Е.Ф., Столпачкова Т.М.// Укр.физ.журн.1976.Т.21.С.1211-1213.
156. Sleight A.W., Britner L.H.// J.Solid State Chem.1973.Vol.7. P.172-174.
157. Отко А.И., Неостеренко Н.М., Звягин А.И.// Изв.АН СССР.Сер.физ. 1979.Т.43.С.1675-1684.

158. Otko A.I., Nesterenko N.M., Povstanyuk L.V. // Phys. status solidi a. 1978. Vol. 46. P. 577-578.
159. Zapart M.B., Zapart W., Stankowski J., Zviagin A.I. // Physica b. 1982. Vol. 114. P. 201-211.
160. Оtko A.I., Крайчик Г.Г., Столпакова Т.М., Дудник В.Ф. // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1984. Т. 48. С. 1116-1119.
161. Столпакова Т.М. Сегнетоэлектрические свойства и симметрия фаз некоторых тригональных двойных молибдатов и вольфраматов: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Кипинев, 1986. 138 с.
162. Aizu K. // J. Phys. Soc. Jap. 1970. Vol. 28. P. 706-716.
163. Вфремов В.А., Трунов В.К., Великодный Д.А. // Кристаллография. 1972. Т. 17. С. 1135-1139.
164. Пелих Л.Н., Гуракос А.А. // ФТТ. 1981. Т. 23. С. 2169-2171.
165. Hardy R.T. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1977. Vol. 10. P. L205-L208.
166. Фролова Г.И., Резник Л.Е., Пауков И.В. // ФТТ. 1981. Т. 23. С. 2160-2162.
167. Браун Ф. Диэлектрики. М.: Мир, 1961. 326 с.
168. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 261 с.
169. Гуревич В.М. Электропроводность сегнетоэлектриков. М.: Изд-во стандартов, 1969. 383 с.
170. Лимаренко Л.Н., Носенко А.Е., Пашковский М.В., Футорский Д.Л. Влияние структурных дефектов на физические свойства вольфраматов. Львов: Вища шк., 1978. 160 с.
171. Тейлор К., Дарби М. Физика редкоземельных соединений. М.: Мир, 1974. 374 с.
172. Нагаев Э.Л. Физика магнитных полупроводников. М.: Наука, 1979. 431 с.
173. Белов К.П. Редкоземельные магнетики и их применение. М.: Наука, 1980. 239 с.
174. Dar N., Lal H.B. // Mater. Res. Bull. 1974. Vol. 19. P. 1263-1273.
175. Lal H.B., Dar N., Kumar A. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1975. Vol. 8. P. 2745-2748.
176. Lal H.B., Dar N. // Ztschr. Naturforsch. A. 1975. Bd. 30. S. 1783-1784.
177. Lal H.B., Verma B.K., Dar N. // Ind. J. Cryogenics. 1976. Vol. 1. P. 119-126.
178. Lal H.B., Dar N. // Physica B. 1976. Vol. 84. P. 254-258.
179. Lal H.B., Dar N., Lundgren L. // J. Phys. Soc. Jap. 1976. Vol. 41. P. 1216-1223.
180. Lal H.B., Dar N. // J. Phys. Chem. Solids. 1977. Vol. 18. P. 161-166.
181. Dar N., Lal H.B. // Pranam. 1978. Vol. 11. P. 705-715.
182. Verma B.K., Lal H.B. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1978. Vol. 11. P. 5035-5039.

183. Аппель Дж., Фирсов Д.А. Полярны. М.: Наука, 1975. 422 с.
184. Briatner L.H. // Rev. chim. miner. 1973. Vol. 10. P. 47-61.
185. Briatner L.H., Sletight A.W., Licks M.S. // J. Solid State Chem. 1972. Vol. 5. P. 186-190.
186. Яновский В.К., Воронкова В.И. // ФТТ. 1977. Т. 19. С. 3318-3321.
187. Blasse G. // J. Chem. Phys. 1966. Vol. 45. P. 2356-2360.
188. Wolfe R.W., Newham R.E., Kay M.I. // Solid State Commun. 1969. Vol. 7. P. 1797-1801.
189. Яновский В.К., Воронкова В.И., Милотин В.А. // Кристаллография. 1983. Т. 28. С. 316-318.
190. Newkirk H.W., Quadflieg P., Liebertz J., Kockel A. // Ferroelectrics. 1972. Vol. 4. P. 51-55.
191. Балакирева Т.П., Провоторов М.В., Камлестинов Д.Б., Майер А.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21. С. 79-82.
192. Майер А.А., Провоторов М.В., Вгорова А.Н. и др. // Там же. 1986. Т. 22. С. 702-703.
193. Мазнач Л.В., Кононок К.Ф. // Там же. 1988. Т. 24. С. 1348-1352.
194. Lal H.B., Dar N., Kumar A. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1974. Vol. 7. P. 4335-4345.
195. Greedan J.E., Jonston R.G., McCarthy G.J. // Inorg. Chem. 1976. Vol. 15. P. 1238-1240.
196. Ostertag W. // Ibid. 1966. Vol. 5. P. 758-760.
197. Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G.V. // Mater. Res. Bull. 1980. Vol. 15. P. 1401-1408.
198. Chien C.L., Sletight A.W. // Phys. Rev. B. 1978. Vol. 18. P. 2031-2038.
199. Manthiram A., Gopalakrishnan J. // Ind. J. Chem. A. 1980. Vol. 19. P. 1042-1045.
200. Hubert P.H. // Bull. Soc. chim. France. 1974. Vol. 452. P. 2385-2387.
201. Ranganathan R., Rangrajan G., Srinivasan R. et al. // J. Low-Temp. Phys. 1983. Vol. 52. P. 481-495.
202. Greedan J.E., Sato M. // J. Solid State Chem. 1987. Vol. 68. P. 300-306.
203. Каминский А.А., Осико В.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1967. Т. 3. С. 417-463.
204. Вадасаров Х.С., Вогоморова Г.А., Каминский А.А. и др. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 197. С. 557-559.
205. Вадасаров Х.С., Вогоморова Г.А., Каминский А.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1971. Т. 35. С. 1849-1851.
206. Каминский А.А. // Кристаллография. 1972. Т. 17. С. 231-246.
207. Каминский А.А. Лазерные кристаллы. М.: Наука, 1975. 254 с.
208. Голубев Д.М., Вадасаров Х.С., Федоров В.А. и др. // Кристаллография. 1983. Т. 28. С. 718-723.
209. Джуринский Б.Ф., Вандурян Г.А. // Спектроскопия кристаллов. Л.: Наука, 1978. С. 7-11.

210. Беренберге В.А., Иванов А.О., Крутова Л.Н. и др.// Оптика и спектроскопия.1984.Т.57.С.455-459.
211. Borchardt H.J.// J.Chem.Phys.1963.Vol.39.P.504-511.
212. Алексеев Ф.Н., Гетьман В.Н., Кошечев Г.Г., Мозолюев М.В.// Укр. хим. журн.1973.Т.39.С.655-658.
213. Blasse G., Brill A.// J.Chem.Phys.1966.Vol.45.P.2350-2355.
214. Морозов Н.Н., Муравьев Э.Н., Голман Л.Э. и др.// Изв.АН СССР. Неорган. материалы.1975.Т.11.С.2000-2005.
215. Покровский А.Н., Рыбаков В.К., Трунов В.К.// Журн.неорган. химии.1969.Т.14.С.2344-2347.
216. Михайлин В.В., Свиридова Р.К., Мелешиян Б.Н., Воронкова В.И.// Спектроскопия кристаллов.М.:Наука,1975.С.346-353.
217. Beatty O., Despert-Ghye E., Faucher M., Caro P.// J.Luminescence.1979.Vol.18/19.P.249-252.
218. Van der Does de Bye J.A.W., Sommerdijk J.L., Hornstra J. et al.// Ibid. P.285-289.
219. Blasse G., Dirksen G.L.// J.Solid State Chem.1982.Vol.42. P.163-169.
220. Sommerdijk J.L., Brill A.// J.Electrochem.Soc.1975.Vol.122. P.638-640.
221. Свиридова Р.К., Смирнов В.А., Чумичев М.В. и др.// Журн.прикл. спектроскопии.1979.Т.31.С.175-181.
222. Johnson L.F., Nassau K.// Proc.IREE.1961.Vol.49.P.1704-1706.
223. Johnson L.F.// J.Appl.Phys.1963.Vol.34.P.897-909.
224. Flouitrou P.A., Brilner L.H.// J.Electrochem.Soc.1965.Vol.112. P.779-781.
225. Dunsen R.C.// J.Appl.Phys.1965.Vol.36.P.874-875.
226. Морозов А.М., Толстой М.Т., Феофилов П.П.// Оптика и спектроскопия.1967.Т.3.С.368-373.
227. Александров В.И., Воронько Д.К., Максимова Г.В., Осико В.В.// Изв.АН СССР.Неорган.материалы.1967.Т.3.С.368-373.
228. Johnson L.F., Boys G.D., Nassau K., Soden K.R.// Proc.IREE. 1962.Vol.50.P.213-217.
229. Johnson L.F., Thomas R.A.// Phys.Rev.1963.Vol.131.P.2038-2045.
230. Карисс Я.Э., Морозов А.М., Феофилов П.П.// Оптика и спектроскопия.1964.Т.17.С.887-892.
231. Каминский А.А., Кормиенко Л.С., Максимова Г.В. и др.// Журн. эксперим.и теорет.физики.1965.Т.49.С.31-35.
232. Белокрыницкий Н.С., Литвинов Г.С., Манульский А.Д., Соскин М.С.// Спектроскопия кристаллов.М.:Наука,1970.С.200-204.
233. Максимова Г.В., Соболев А.А.// Изв.АН СССР.Неорган.материалы. 1970.Т.6.С.307-310.
234. Каминский А.А.// Там же. С.396-397.

235. Каминский А.А., Кормиенко Л.С., Прохоров А.М.// Журн.эксперим. и теорет.физики.1965.Т.48.С.1262-1266.
236. Kaminski A.A., Sarkisov S.E., Klevtsov P.V. et al.// Phys. status solidi a.1973.Vol.17.P.K75-K77.
237. Kaminski A.A., Sarkisov S.E., Li L.// Ibid. P.K141-K144.
238. Bernal G.// J.Chem.Phys.1971.Vol.55.P.2538-2549.
239. Yartu A., Porto S.P.G., Nassau K.// J.Appl.Phys.1962.Vol.33. P.2519-2521.
240. Рейс Е.Г., Рыбкин А.И.// Оптика и спектроскопия.1966.Т.20. С.172-173.
241. Johnson L.F., Boys G.D., Nassau K.// Proc.IREE.1962.Vol.50. P.87-88.
242. Johnson L.F., Soden R.R.// J.Appl.Phys.1962.Vol.33.P.757-759.
243. Каминский А.А., Саркисов С.Э.// Квантовая электрон.1973.Т.3. С.106-108.
244. Kaminski A.A., Mayer A.A., Sarkisov S.E.// Phys.Solid State. 1972.Vol.22.P.K115-K117.
245. Каминский А.А., Клевцов П.В., Вадасаров Х.С. и др.// Письма в ЖЭТФ.1972.Т.16.С.548-551.
246. Kaminski A.A., Mayer A.A., Nikonova N.S. et al.// Phys.Solid State.1972.Vol.12.P.K73-K75.
247. Белокрыницкий Н.С., Штак М.Т.// Квантовая электроника.Киев: Наук.думка,1971.С.162-227.
248. Белокрыницкий Н.С., Белоусов Н.Д., Вончаковский В.И.// Укр. физ. журн.1969.Т.14.С.1400-1404.
249. Peterson G.E., Biedenbach P.M.// Appl.Phys.Lett.1964.Vol.4. P.173-174.
250. Каминский А.А., Колодный Г.Я., Сергеева Н.И.// Оптика и спектроскопия.1968.Т.9.С.884-886.
251. Морозов А.М., Толстой М.М., Феофилов П.П., Жолобалов В.И.// Там же.1967.Т.23.С.414-419.
252. Коробин А.М., Морозов А.М., Ткачук А.М. и др.// Спектроскопия кристаллов.М.:Наука,1975.С.281-287.
253. Каминский А.А., Павлюк А.А., Авакьян Н.Р. и др.// Изв.АН СССР.Неорган.материалы.1979.Т.15.С.1496-1497.
254. Люлов Б.М., Протасова В.И., Павлюк А.А., Харченко Л.Д.// Там же.1986.Т.20.С.1156-1160.
255. Зверев Г.М., Колодный Г.Я.// Журн.эксперим.и теорет.физики. 1967.Т.52.С.337-341.
256. Каминский А.А., Клевцов П.В., Ли Л., Павлюк А.А.// Квантовая электрон.1971.Т.4.С.113-116.
257. Kaminski A.A., Klevtsov P.V., Li L., Pavlyuk A.A.// JEE J. Quant.Electron.1972.Vol.8.P.457-458.

258. Каминский А.А., Клевцов П.В., Ли Л., Павлюк А.А.// Изв.АН СССР. Неорганические материалы. 1972. Т. 12. С. 2153-2163.
259. Каминский А.А., Павлюк А.А., Клевцов П.В. и др.// Там же. 1977. Т. 13. С. 582-583.
260. Каминский А.А., Павлюк А.А., Валашов И.Ф. и др.// Там же. 1978. Т. 14. С. 2256-2257.
261. Каминский А.А., Павлюк А.А., Бутаева Т.И. и др.// Там же. 1979. Т. 15. С. 541-542.
262. Каминский А.А., Павлюк А.А., Агамян Н.Р. и др.// Там же. С. 2092.
263. Каминский А.А., Клевцов П.В., Ли Л. и др.// Там же. 1973. Т. 9.
264. Kaminski A.A., Klevtsov P.V., Pavlyuk A.A.// Phys. status solidi a. 1970. Vol. 1. P. K91-K94.
265. Каминский А.А., Павлюк А.А., Клевцов П.В.// Оптика и спектроскопия. 1970. Т. 28. С. 292-296.
266. Kaminski A.A., Klevtsov P.V., Pavlyuk A.A.// Phys. status solidi a. 1971. Vol. 5. P. K79-K81.
267. Павлюк А.А., Ковеева Л.Ц., Фомин К.Г. и др.// Изв.АН СССР. Неорганические материалы. 1983. Т. 19. С. 847-848.
268. Каминский А.А., Осико В.В.// Там же. 1967. Т. 3. С. 417-463.
269. Каминский А.А., Павлюк А.А., Курбанов К. и др.// Там же. 1988. Т. 24. С. 1341-1347.
270. Nassau K., Broeyer A.M.// J. Appl. Phys. 1963. Vol. 33. P. 3064-3073.
271. Морозов А.М., Толстой М.М., Теофилов П.П.// Оптика и спектроскопия. 1967. Т. 22. С. 258-265.
272. Arsenev P.A., Kamenskii E.J., Potyemkin A.V.// Krist. und Techn. 1975. Bd. 10. S. 643-655.
273. Вакулюк В.В., Фомичев В.В., Евдокимов А.А.// Журн. неорганической химии. 1983. Т. 28. С. 650-653.
274. Балакирева Т.П., Брискина Ч.М., Вакулюк В.В. и др.// Квантовая электроника. 1981. Т. 8. С. 656-660.
275. Blatte M., Dadtelmeyer M.G., Ulrich R.// Appl. Phys. 1973. Vol. 1. P. 275-280.
276. Васильев Е.В., Брискина Ч.М., Евдокимов А.А. и др.// Тез. докл. VI Всесоюз. симпозиум по спектроскопии кристаллов. Краснодар, 1979. С. 65-66.
277. Трунов В.К., Виремов В.А., Евдокимов А.А. и др.// Материалы совещ. по технологиям, процессам, аппаратам и качеству пром. люминофоров. Ставрополь, 1978. С. 49-54.
278. Васильев Е.В., Евстигнев Н.Н., Евдокимов А.А. и др.// Материалы II симпозиума по физике диэлектрических материалов. М.: МИРЭА, 1976. С. 90-94.
279. Березина Т.А., Васильев Е.В., Евдокимов А.А. и др.// Диэлектрические материалы радиозлектроники. М.: МИРЭА, 1977. С. 132-135.
280. Васильев Е.В., Евдокимов А.А., Виремов В.А. и др.// Журн. прикл. спектроскопии. 1978. Т. 29. С. 846-849.
281. Васильев Е.В., Евдокимов А.А., Елисеев А.А.// Современные материалы радиозлектроники. М.: МИРЭА, 1981. С. 15-24.
282. Millet J., Provost G.// Bull. Soc. franco. ceram. 1972. N1. P. 47-52.
283. Yoshimura M.// J. Amer. Ceram. Soc. 1977. Vol. 60. P. 77-78.
284. Kuribayashi K., Sate T.// Bull. Chem. Soc. Jap. 1977. Vol. 50. P. 2932-2934.
285. Kuribayashi K., Sate T.// Rep. Res. Lab. Eng. Mater. 1979. Vol. 4. P. 83-88.
286. Kuribayashi K., Yoshimura M., Ohta T., Sate T.// J. Amer. Ceram. Soc. 1980. Vol. 63. P. 644-647.
287. Майер А.А., Валашов В.А., Провоторов М.В.// Тр. МИТХТ. 1971. Вып. 68. С. 157-159.
288. Britzner L.H.// J. Cryst. Growth. 1973. Vol. 18. P. 297-302.
289. Амосов В.М., Плющев В.Е.// Журн. прикл. химии. 1968. Т. 41. С. 1637-1643.
290. Плющев В.Е., Амосов В.М.// Докл. АН СССР. 1964. Т. 157. С. 131-134.
291. Протасова В.И., Вакакин В.В., Харченко Л.Д.// Журн. неорганической химии. 1985. Т. 30. С. 633-638.
292. Borchardt H.J.// J. Amer. Ceram. Soc. 1965. Vol. 48. P. 53-56.
293. Васильева И.А., Мудрецова С.Н., Куреева И.М.// Изв. АН СССР. 1968. Т. 4. С. 1315-1318.
294. Perlazzo N., Capokali G. Pat. N 749678, 15.02.67. Ital.
295. Giordano N., Capokali G., Perlazzo N. Pat. N 682880, 02.02.65. Ital.
296. Giordano N., Capokali G., Perlazzo N. Pat. N 3226421, 28.12.65. USA.
297. Новиков С.С., Нефедов В.К., Манов-Двенский В.И. и др.// Докл. АН СССР. 1979. Т. 247. С. 125-128.

Формульный указатель

$\text{Ce}_{0.1}\text{WO}_3$ 228
 $\text{CeCs}(\text{MoO}_4)_2$ 152,153
 $\text{CeCs}(\text{WO}_4)_2$ 36
 $\text{CeCs}(\text{W}_2\text{O}_7)_2$ 175
 $\text{CeK}(\text{MoO}_4)_2$ 36,141
 $\text{CeK}(\text{WO}_4)_2$ 27,159
 $\text{CeK}_5(\text{MoO}_4)_4$ 141,169,170
 $\text{CeLi}(\text{MoO}_4)_2$ 8,137,215
 $\text{CeLi}(\text{WO}_4)_2$ 8,26,34,135,136
 $\text{CeNa}(\text{MoO}_4)_2$ 8,140
 $\text{CeNa}(\text{WO}_4)_2$ 8,140
 $\text{CeNa}_5(\text{MoO}_4)_4$ 9,140,168,169
 $\text{CeNa}_5(\text{WO}_4)_4$ 140,168,169
 $\text{CeRb}(\text{MoO}_4)_2$ 163
 Ce_2MoO_6 10,59,80,85,92,93,225
 $\text{Ce}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 121
 $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$ 59,61,63,65,137,243
 $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 23,64
 $\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ 59,114,116,117
 $\text{Ce}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}$ 113
 Ce_2WO_6 14,55,56,81,84,85,88,93
 $\text{Ce}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 26,55,56,119-121
 $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ 10,14,55,56,135,222, 230
 $\text{Ce}_4\text{Li}_2(\text{MoO}_4)_7$ 215
 $\text{Ce}_4\text{W}_3\text{O}_{15}$ 123
 $\text{Ce}_6\text{BaMo}_4\text{O}_{22}$ 192,194
 $\text{Ce}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{39}$ 59,115,118
 $\text{Ce}_6\text{WO}_{12}$ 14,55,56,100
 $\text{Ce}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ 55,56,115,124
 $\text{Ce}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$ 7,55,56,114,115

 $\text{Dy}_{0.1}\text{WO}_3$ 228
 $\text{Dy}_{2/3}\text{Ba}_2\text{WO}_6$ 181,184,189,190
 DyCrWO_6 96
 $\text{DyCs}(\text{MoO}_4)_2$ 9,149,152,153,155, 166,167
 $\text{DyCs}(\text{WO}_4)_2$ 36,147,152,153,155, 165,166
 $\text{DyCs}(\text{W}_2\text{O}_7)_2$ 175
 DyFeWO_6 96
 $\text{DyK}(\text{MoO}_4)_2$ 36,142,151,153,155, 161
 $\text{DyK}(\text{WO}_4)_2$ 27,144,151,153,155, 159,160
 $\text{DyK}_5(\text{MoO}_4)_4$ 142,169-171
 $\text{DyLi}(\text{MoO}_4)_2$ 138,151,153,155
 $\text{DyLi}(\text{WO}_4)_2$ 8,26,34,138,151, 153,155-157
 $\text{DyNa}(\text{MoO}_4)_2$ 8,140,151,153,155, 158
 $\text{DyNa}(\text{WO}_4)_2$ 8,140,151,153,155, 158
 $\text{DyNa}_5(\text{MoO}_4)_4$ 8,9,140,168,169
 $\text{DyNa}_5(\text{WO}_4)_4$ 140,168,169
 $\text{DyRb}(\text{MoO}_4)_2$ 144,152,153,155, 163,164
 $\text{DyRb}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 166
 $\text{DyRb}(\text{WO}_4)_2$ 27,144,147,152,153, 155,162
 $\text{DyRb}_5(\text{MoO}_4)_4$ 144,169-172
 DyVWO_6 96
 $\text{Dy}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_4$ 177,178
 $\text{Dy}_2\text{Ca}_5\text{W}_4\text{O}_{24}$ 189,193
 $\text{Dy}_2\text{Cd}(\text{MoO}_4)_4$ 177
 $\text{Dy}_2\text{Cd}(\text{WO}_4)_4$ 178,179
 $\text{Dy}_2\text{Cd}_2(\text{MoO}_4)_5$ 177
 $\text{Dy}_2\text{Cd}_2(\text{WO}_4)_5$ 178,179
 Dy_2MoO_6 34,60,80,85,87,93,226
 $\text{Dy}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 228
 $\text{Dy}_2(\text{MoO}_4)_3$ 12,34,60,62,63,66- 69,74-77,137,207,213,220,222
 $\text{Dy}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ 60,114,116,118
 $\text{Dy}_2\text{Pb}(\text{WO}_4)_4$ 177,178
 $\text{Dy}_2\text{Sr}_9\text{W}_4\text{O}_{24}$ 183,189,193
 Dy_2WO_6 14,34,57,82,83,85,88, 89,93,226
 $\text{Dy}_2(\text{WO}_4)_3$ 14,19,57,76,224
 $\text{Dy}_3\text{Li}(\text{WO}_4)_5$ 127,174
 $\text{Dy}_3\text{Li}_7(\text{MoO}_4)_8$ 138,175
 $\text{Dy}_4\text{Ca}(\text{WO}_4)_7$ 175,177
 $\text{Dy}_4\text{Na}_2(\text{WO}_4)_7$ 140,174

$\text{Dy}_5\text{Li}(\text{WO}_4)_8$ 137,175
 $\text{Dy}_6\text{MoO}_{12}$ 34,60,98
 $\text{Dy}_6\text{WO}_{12}$ 6,14,57,100,105
 $\text{Dy}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ 57,101,105,106
 $"7\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{WO}_3"$ 57,101,105
 $"9\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{MoO}_3"$ 60,99

 $\text{Er}_{0.1}\text{WO}_3$ 227
 $\text{Er}_{2/3}\text{Ba}_2\text{WO}_6$ 181,184,189,190
 ErCrWO_6 96
 $\text{ErCs}(\text{MoO}_4)_2$ 9,149,152,153,155, 156,167
 $\text{ErCs}(\text{WO}_4)_2$ 36,147,152,153,155, 165,166
 $\text{ErCs}(\text{W}_2\text{O}_7)_2$ 175
 ErFeWO_6 96
 $\text{ErK}(\text{MoO}_4)_2$ 36,142,151,153,155, 161,218
 $\text{ErK}(\text{WO}_4)_2$ 27,144,151,153,155, 159,160
 $\text{ErK}_5(\text{MoO}_4)_4$ 142,169-171
 $\text{ErLi}(\text{MoO}_4)_2$ 138,151,153,155, 157
 $\text{ErLi}(\text{WO}_4)_2$ 8,26,34,137,151, 153,155-157
 $\text{ErNa}(\text{MoO}_4)_2$ 8,140,142,151,153, 155,158
 $\text{ErNa}(\text{WO}_4)_2$ 8,139,140,151,153, 155,158
 $\text{ErNa}_5(\text{MoO}_4)_4$ 8,9,140,168,169
 $\text{ErNa}_5(\text{WO}_4)_4$ 140,168,169
 $\text{ErRb}(\text{MoO}_4)_2$ 144,152,153,155, 163,164
 $\text{ErRb}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 164
 $\text{ErRb}(\text{WO}_4)_2$ 27,147,152,153,155, 162,163
 $\text{ErRb}_5(\text{MoO}_4)_4$ 144,169-172
 ErVWO_6 96
 $\text{Er}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_4$ 177,178,187,188
 $\text{Er}_2\text{Ba}_3\text{MoO}_9$ 191
 $\text{Er}_2\text{Ba}_3\text{WO}_9$ 181,184
 $\text{Er}_2\text{Cd}_2(\text{WO}_4)_5$ 178,179
 Er_2MoO_6 34,60,80,85,93,226
 $\text{Er}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 228

 $\text{Er}_2(\text{MoO}_4)_3$ 12,60,62,63,68,74, 220,222
 $\text{Er}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ 114,116,118
 $\text{Er}_2\text{Pb}(\text{WO}_4)_4$ 177,178
 $\text{Er}_2\text{Sr}_9\text{W}_4\text{O}_{24}$ 183,189,193
 Er_2WO_6 14,34,57,82,85,88,89, 90,93,226
 $\text{Er}_2(\text{WO}_4)_3$ 14,19,57,139,223,224
 $\text{Er}_3\text{Li}_7(\text{MoO}_4)_8$ 138,175
 $\text{Er}_4\text{Na}_2(\text{WO}_4)_7$ 139,140,174
 $\text{Er}_5\text{Li}(\text{MoO}_4)_8$ 137,175
 $\text{Er}_6\text{MoO}_{12}$ 60,99
 $\text{Er}_6\text{WO}_{12}$ 6,14,57,100,104,105
 $\text{Er}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ 57,101,106
 $"7\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{WO}_3"$ 57,101
 $"9\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{MoO}_3"$ 60,99
 $"11\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{MoO}_3"$ 101

 $\text{Eu}_{0.1}\text{WO}_3$ 228
 $\text{Eu}_{2/3}\text{Ba}_2\text{WO}_6$ 181,184,189,190
 EuCrWO_6 96
 $\text{EuCs}(\text{MoO}_4)_2$ 9,149,152,153,155, 166,167
 $\text{EuCs}(\text{WO}_4)_2$ 36,147,152,153,155, 165,166
 $\text{EuCs}(\text{W}_2\text{O}_7)_2$ 175
 EuFeWO_6 96
 $\text{EuK}(\text{MoO}_4)_2$ 36,141,151,153,155, 160,161
 $\text{EuK}(\text{WO}_4)_2$ 27,151,153,155,159
 $\text{EuK}_5(\text{MoO}_4)_4$ 142,169-171
 $\text{EuLi}(\text{MoO}_4)_2$ 137,151,153,155
 $\text{EuLi}(\text{WO}_4)_2$ 8,26,34,137,151, 153,155-157
 $\text{EuNa}(\text{MoO}_4)_2$ 8,140,142,151,153, 155,158
 $\text{EuNa}(\text{WO}_4)_2$ 8,140,151,153,155, 158
 $\text{EuNa}_5(\text{MoO}_4)_4$ 8,9,140,168,169
 $\text{EuNa}_5(\text{WO}_4)_4$ 140,168,169
 $\text{EuRb}(\text{MoO}_4)_2$ 144,152,153,155, 163,164
 $\text{EuRb}(\text{WO}_4)_2$ 27,147,152,153,155, 162

$\text{EuRb}_5(\text{MoO}_4)_4$ 144,169-171
 EuVWO_6 96
 $\text{Eu}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_4$ 177,178,187,188
 $\text{Eu}_2\text{Ba}_3\text{MoO}_9$ 191
 $\text{Eu}_2\text{Ba}_3\text{WO}_9$ 181,184
 $\text{Eu}_2\text{Ca}_3\text{W}_2\text{O}_{12}$ 184,190,194
 $\text{Eu}_2\text{Ca}_9\text{W}_4\text{O}_{24}$ 189,193
 $\text{Eu}_2\text{Gd}(\text{WO}_4)_4$ 178,179
 $\text{Eu}_2\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_5$ 177
 $\text{Eu}_2\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_5$ 178,179
 Eu_2MoO_6 34,60,80,85,87,93,226
 $\text{Eu}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 228
 $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ 7,12,60,61,63,66,67,69,74,76,207
 $\text{Eu}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ 60,114,116,117
 $\text{Eu}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}$ 60,113,114
 $\text{Eu}_2\text{Pb}(\text{WO}_4)_4$ 177,178
 $\text{Eu}_2\text{Sr}_3\text{W}_2\text{O}_{12}$ 181,191,194
 $\text{Eu}_2\text{Sr}_9\text{W}_4\text{O}_{24}$ 183,189,193
 Eu_2WO_6 14,34,57,82,84,85,87-89,93,226,231
 $\text{Eu}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 119-121
 $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ 14,57,221,222,224,230
 $\text{Eu}_3\text{Li}(\text{WO}_4)_5$ 137,174
 $\text{Eu}_3\text{Na}(\text{WO}_4)_5$ 140,174
 $\text{Eu}_4\text{Ca}(\text{WO}_4)_7$ 175,177,186
 $\text{Eu}_4\text{Sr}(\text{WO}_4)_7$ 175,177,186
 $\text{Eu}_5\text{K}(\text{MoO}_4)_8$ 141
 $\text{Eu}_5\text{Li}(\text{MoO}_4)_8$ 138
 $\text{Eu}_5\text{Li}(\text{WO}_4)_8$ 137,175
 $\text{Eu}_5\text{Na}(\text{MoO}_4)_8$ 140,175
 $\text{Eu}_6\text{CaMo}_4\text{O}_{22}$ 192,194
 $\text{Eu}_6\text{MoO}_{12}$ 98
 $\text{Eu}_6\text{SrMo}_4\text{O}_{22}$ 192,194
 $\text{Eu}_6\text{WO}_{12}$ 6,100,105
 $\text{Eu}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ 101,106,110
 $"7\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{WO}_3"$ 101
 $\text{Gd}_{0.1}\text{WO}_3$ 228
 $\text{Gd}_{0.25}\text{Li}_{0.25}\text{PbW}_{0.5}\text{O}_3$ 207
 $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Li}_{0.5}\text{WO}_6$ 188,191
 $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Na}_{0.5}\text{WO}_6$ 188,192
 $\text{Gd}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Li}_{0.5}\text{WO}_6$ 188,191

$\text{Gd}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Na}_{0.5}\text{WO}_6$ 188,192
 $\text{Gd}_{0.5}\text{Tb}_{1.5}(\text{MoO}_4)_3$ 207
 $\text{Gd}_{2/3}\text{Ba}_2\text{WO}_6$ 181,184,189,190
 GdCrWO_6 96
 $\text{GdCs}(\text{MoO}_4)_2$ 9,149,152,153,155,166,167
 $\text{GdCs}(\text{WO}_4)_2$ 36,147,152,153,155,165,166
 $\text{GdCs}(\text{W}_2\text{O}_7)_2$ 175
 GdFeWO_6 96
 $\text{GdK}(\text{MoO}_4)_2$ 142,151,153,155,160,161
 $\text{GdK}(\text{WO}_4)_2$ 27,151,153,155,159,160,233
 $\text{GdK}_5(\text{MoO}_4)_4$ 142,169-171
 $\text{GdLi}(\text{MoO}_4)_2$ 137,151,153,155,233,234
 $\text{GdLi}(\text{WO}_4)_2$ 8,26,34,137,151,153,155-157
 $\text{GdNa}(\text{MoO}_4)_2$ 8,140,151,153,155,158
 $\text{GdNa}(\text{WO}_4)_2$ 8,140,151,153,155,158,233,234
 $\text{GdNa}_5(\text{MoO}_4)_4$ 8,9,140,168,169
 $\text{GdNa}_5(\text{WO}_4)_4$ 140,168,169
 $\text{GdRb}(\text{MoO}_4)_2$ 144,152,153,155,163,164
 $\text{GdRb}(\text{WO}_4)_2$ 27,147,152,153,155,162
 $\text{GdRb}_5(\text{MoO}_4)_4$ 144,169-171
 GdVWO_6 96
 $\text{Gd}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}(\text{WO}_4)_3$ 230
 $\text{Gd}_{1.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Ba}(\text{MoO}_4)_4$ 237
 $\text{Gd}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_4$ 177,178,187,188,234,237
 $\text{Gd}_2\text{Ba}_3\text{MoO}_9$ 191
 $\text{Gd}_2\text{Ba}_3\text{WO}_9$ 181,184
 $\text{Gd}_2\text{Ca}_9\text{W}_4\text{O}_{24}$ 189,193
 $\text{Gd}_2\text{Gd}(\text{WO}_4)_4$ 178,179
 $\text{Gd}_2\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_5$ 178,179
 $\text{Gd}_2(\text{Mo}_{0.85}\text{W}_{0.15}\text{O}_4)_3$ 207
 Gd_2MoO_6 38,60,80,85,87,93,226

$\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 7,8,12,38,60,61,63,66,67,69,71,72,74,76,207-213,220,228,229
 $\text{Gd}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ 60,116
 $\text{Gd}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}$ 60,113-115
 $\text{Gd}_2\text{Pb}(\text{WO}_4)_4$ 177,178
 $\text{Gd}_2\text{Sr}_3\text{W}_2\text{O}_{12}$ 181,191,194
 $\text{Gd}_2\text{Sr}_9\text{W}_4\text{O}_{24}$ 183,189,193
 Gd_2WO_6 57,82,85,87-89,93,226,231
 $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 119-121
 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ 14,19,20,57,222,230
 $\text{Gd}_3\text{Li}(\text{MoO}_4)_5$ 34
 $\text{Gd}_3\text{Li}(\text{WO}_4)_5$ 137,174
 $\text{Gd}_4\text{Ca}(\text{WO}_4)_7$ 175,177,186
 $\text{Gd}_4\text{Li}_2(\text{WO}_4)_7$ 207,215
 $\text{Gd}_4\text{Na}_2(\text{WO}_4)_7$ 140,174
 $\text{Gd}_4\text{Sr}(\text{WO}_4)_7$ 175,177,186
 $\text{Gd}_5\text{Li}(\text{WO}_4)_8$ 138,175
 $\text{Gd}_5\text{Na}(\text{MoO}_4)_8$ 140,175
 $\text{Gd}_6\text{CaMo}_4\text{O}_{22}$ 192,194
 $\text{Gd}_6\text{MoO}_{12}$ 98
 $\text{Gd}_6\text{Pb}_4\text{Mo}_3\text{O}_{22}$ 36,185
 $\text{Gd}_6\text{WO}_{12}$ 6,14,57,85,88,100
 $\text{Gd}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ 101,106,110
 $"7\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{WO}_3"$ 57,101
 $"9\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{WO}_3"$ 60,99
 $\text{Ho}_{0.1}\text{WO}_3$ 228
 $\text{Ho}_{2/3}\text{Ba}_2\text{WO}_6$ 181,184,189,190
 HoCrWO_6 96
 $\text{HoCs}(\text{MoO}_4)_2$ 9,149,152,153,155,166,167
 $\text{HoCs}(\text{WO}_4)_2$ 147,152,153,155,165,166
 $\text{HoCs}(\text{W}_2\text{O}_7)_2$ 175
 HoFeWO_6 96
 $\text{HoK}(\text{MoO}_4)_2$ 142,151,153,155,161
 $\text{HoK}(\text{WO}_4)_2$ 27,144,151,153,155,160
 $\text{HoK}_5(\text{MoO}_4)_4$ 142,169-171
 $\text{HoLi}(\text{MoO}_4)_2$ 138,151,153,155
 $\text{HoLi}(\text{WO}_4)_2$ 8,26,34,137,151,153,155-157

$\text{HoNa}(\text{MoO}_4)_2$ 8,140,142,151,153,155,158
 $\text{HoNa}(\text{WO}_4)_2$ 8,140,151,153,155,158
 $\text{HoNa}_5(\text{MoO}_4)_4$ 8,9,140,168,169
 $\text{HoNa}_5(\text{WO}_4)_4$ 140,168,169
 $\text{HoRb}(\text{MoO}_4)_2$ 144,152,153,155,163,164
 $\text{HoRb}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 164
 $\text{HoRb}(\text{WO}_4)_2$ 27,147,152,153,155,162
 $\text{HoRb}_5(\text{MoO}_4)_4$ 144,169-172
 HoVWO_6 96
 $\text{Ho}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_4$ 177,178,187,188
 $\text{Ho}_2\text{Ba}_3\text{WO}_9$ 181,184
 $\text{Ho}_2\text{Gd}(\text{WO}_4)_4$ 178,179
 $\text{Ho}_2\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_5$ 178,179
 Ho_2MoO_6 34,38,60,80,85,93,226
 $\text{Ho}_2(\text{MoO}_4)_3$ 12,60,62,63,66-69,74,76,138,207,220,222
 $\text{Ho}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ 114,116,118
 $\text{Ho}_2\text{Pb}(\text{WO}_4)_4$ 177,178
 $\text{Ho}_2\text{Sr}_9\text{W}_4\text{O}_{24}$ 183,189,193
 Ho_2WO_6 14,57,82,83,85,88,89,93,226
 $\text{Ho}_2(\text{WO}_4)_3$ 14,57,76,224
 $\text{Ho}_3\text{Li}_7(\text{MoO}_4)_8$ 138,173,175
 $\text{Ho}_4\text{Na}_2(\text{WO}_4)_7$ 140,174
 $\text{Ho}_5\text{Li}(\text{WO}_4)_8$ 137,175
 $\text{Ho}_6\text{MoO}_{12}$ 34,60,99
 $\text{Ho}_6\text{WO}_{12}$ 6,14,57,100,105
 $\text{Ho}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ 57,101,105,106
 $"7\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{WO}_3"$ 57,101,105
 $"9\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{MoO}_3"$ 60,99
 $\text{La}_{0.25}\text{Li}_{0.25}\text{PbW}_{0.5}\text{O}_3$ 207
 $\text{La}_{0.25}\text{Na}_{0.25}\text{PbW}_{0.5}\text{O}_3$ 208
 $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Li}_{0.5}\text{WO}_6$ 188
 $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Na}_{0.5}\text{WO}_6$ 188
 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Li}_{0.5}\text{WO}_6$ 188
 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Na}_{0.5}\text{WO}_6$ 188
 $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_3$ 188
 LaBiWO_6 95
 $\text{LaCd}(\text{WO}_4)_{2.5}$ 178,179

$\text{LaOs}(\text{MoO}_4)_2$ 9,149,150,152,153,
155,166
 $\text{LaOs}(\text{WO}_4)_2$ 36,147,148,152,153,
155,165,166,233,240,241
 $\text{LaOs}(\text{W}_2\text{O}_7)_2$ 175
 $\text{LaOs}_3(\text{MoO}_4)_3$ 149,150,173
 $\text{LaK}(\text{MoO}_4)_2$ 36,141,142,151,153,
155,160,161,233,234
 $\text{LaK}(\text{WO}_4)_2$ 27,36,151,153,155,
159,233,234
 $\text{LaK}_5(\text{MoO}_4)_4$ 141,142,169-171
 $\text{LaK}_5(\text{WO}_4)_4$ 168
 $\text{LaLi}(\text{MoO}_4)_2$ 27,137,151,153,
155,233,234
 $\text{LaLi}(\text{WO}_4)_2$ 8,26,34,135-137,
151,153,155-157
 $\text{LaNa}(\text{MoO}_4)_2$ 8,140,151,153,155,
158
 $\text{LaNa}(\text{WO}_4)_2$ 8,34,139,140,151,
153,155,158,233,234
 $\text{LaNa}_5(\text{MoO}_4)_4$ 8,9,140,168,169
 $\text{LaNa}_5(\text{WO}_4)_4$ 140,168,169
 $\text{LaNi}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_3$ 227
 $\text{LaNi}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{O}_3$ 227
 $\text{LaRb}(\text{MoO}_4)_2$ 144,152,153,155,
163,164
 $\text{LaRb}(\text{WO}_4)_2$ 36,147,152,153,155,
161,162
 $\text{LaRb}_5(\text{MoO}_4)_4$ 144,169-171
 $\text{LaRb}_5(\text{WO}_4)_4$ 9,147,168
 La_2BaWO_7 181,182,184,191,194
 $\text{La}_2\text{Ca}_3\text{W}_2\text{O}_{12}$ 183,184,190
 $\text{La}_2\text{Cd}(\text{WO}_4)_4$ 178,179
 La_2MoO_6 34,59,80,85,87,90,92,
93,226,243
 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 59,119,121,243
 $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ 12,59,61,63-67,76,
137,140,243
 $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ 59,116,118,243
 $\text{La}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}$ 59,113
 $\text{La}_2\text{Sr}(\text{MoO}_4)_4$ 176,194
 La_2SrWO_7 181,183,191
 $\text{La}_2\text{Sr}_2\text{MgW}_2\text{O}_{12}$ 181,183-185,191
 $\text{La}_2\text{Sr}_3\text{W}_2\text{O}_{12}$ 181,183-185,191

$\text{La}_2\text{Sr}_9\text{W}_4\text{O}_{24}$ 181,183-185,189
 La_2WO_6 13,14,34,53,54,81,83-
85,88,93,181,226,231
 $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 116,119,122,143,181,
243
 $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ 6,14,19,20,51,52,
135,140,148,222,230,243
 $\text{La}_3\text{Ca}_{0.5}(\text{WO}_4)_5$ 184,187
 $\text{La}_3\text{K}(\text{WO}_4)_5$ 174
 $\text{La}_3\text{Li}(\text{WO}_4)_5$ 135-137,174
 $\text{La}_3\text{Na}(\text{WO}_4)_5$ 139,140,174
 $\text{La}_3\text{Pb}_{0.5}(\text{WO}_4)_5$ 177
 $\text{La}_3\text{Sr}_{0.5}(\text{WO}_4)_5$ 176,181,184
 $\text{La}_{3.5}\text{Li}_{1.5}\text{MoO}_9$ 175
 $\text{La}_{3.5}\text{Na}_{1.5}\text{W}_2\text{O}_{12}$ 175
 $\text{La}_4\text{Ba}(\text{WO}_4)_7$ 20,176,181,182,186
 $\text{La}_4\text{Cd}(\text{WO}_4)_7$ 178,179
 La_4MoO_9 99,110
 $\text{La}_4\text{Pb}(\text{WO}_4)_7$ 177,186
 $\text{La}_4\text{Sr}(\text{WO}_4)_7$ 177,186
 $\text{La}_4\text{W}_3\text{O}_{15}$ 114,123,141,142
 $\text{La}_5\text{Li}(\text{MoO}_4)_8$ 175
 $\text{La}_5\text{Na}(\text{MoO}_4)_8$ 140,175
 $\text{La}_6\text{CaMo}_4\text{O}_{22}$ 192,194
 $\text{La}_6\text{LiMo}_2\text{O}_{15.5}$ 175
 $\text{La}_6\text{MoO}_{12}$ 59,98
 $\text{La}_6\text{Mo}_2\text{O}_{15}$ 59,115,124
 $\text{La}_6\text{SrMo}_4\text{O}_{22}$ 192,194
 $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ 6,14,53,54,100,111
 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ 13,53,54,115,116,
122,124
 $\text{La}_9\text{CaWO}_{25.5}$ 183
 $\text{La}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{21}$ 59,99,112
 $\text{La}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ 6,13,15,51,54,101,
105,111,112
 $\text{La}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$ 7,15,51,114-116
 $\text{La}_{12}\text{Ca}_5\text{W}_8\text{O}_{38}$ 183
 $"7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{WO}_3"$ 13,53,83,84,119
 $"11\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{WO}_3"$ 53,54
 $\text{La}_{18}\text{W}_{10}\text{O}_{57}$ 84
 $\text{Lu}_{0.1}\text{WO}_3$ 228
 $\text{Lu}_{0.25}\text{Li}_{0.25}\text{PbW}_{0.5}\text{O}_3$ 208
 $\text{Lu}_{2/3}\text{Ba}_2\text{WO}_6$ 181,184,189,190

$\text{LuBa}_3\text{LaW}_2\text{O}_{12}$ 192
 $\text{LuBa}_4\text{ReW}_{12}\text{O}_{42}$ 192
 LuBiWO_6 95
 $\text{LuCs}(\text{MoO}_4)_2$ 149,152,153,155,
166,167
 $\text{LuCs}(\text{WO}_4)_2$ 147,152,153,155,
165,166
 $\text{LuCs}(\text{W}_2\text{O}_7)_2$ 175
 $\text{LuK}(\text{MoO}_4)_2$ 142,153,155,161
 $\text{LuK}(\text{WO}_4)_2$ 144,151,153,155,160,
233
 $\text{LuK}_5(\text{MoO}_4)_4$ 142,169-172
 $\text{LuLi}(\text{MoO}_4)_2$ 138,151,153,155,
158
 $\text{LuLi}(\text{WO}_4)_2$ 8,26,34,137,151,
153,155-157
 $\text{LuNa}(\text{MoO}_4)_2$ 8,141,151,153,155,
158
 $\text{LuNa}(\text{WO}_4)_2$ 8,141,151,153,155,
158
 $\text{LuNa}_5(\text{MoO}_4)_4$ 8,9,141,168,169
 $\text{LuNa}_5(\text{WO}_4)_4$ 34,141,168,169
 $\text{LuRb}(\text{MoO}_4)_2$ 144,152,153,155,
163,164
 $\text{LuRb}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 164
 $\text{LuRb}(\text{WO}_4)_2$ 27,147,152,153,155,
162,163
 $\text{LuRb}_5(\text{MoO}_4)_4$ 144,169,171,172
 LuVWO_6 96
 $\text{Lu}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_4$ 177,178
 $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{MoO}_9$ 191
 $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{WO}_9$ 181,184
 $\text{Lu}_2\text{Ca}_3\text{W}_2\text{O}_{12}$ 184,190
 Lu_2MoO_6 34,60,80,87,93,226
 $\text{Lu}_2(\text{MoO}_4)_3$ 60,62,63,68,74
 $\text{Lu}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ 114,116
 Lu_2WO_6 14,58,82,85,88,93,226,
231
 $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$ 15,58,137
 $\text{Lu}_3\text{Li}_7(\text{MoO}_4)_8$ 138,175
 $\text{Lu}_5\text{Li}(\text{WO}_4)_8$ 137,175
 $\text{Lu}_6\text{MoO}_{12}$ 99
 $\text{Lu}_6\text{WO}_{12}$ 101,105
 $"7\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{WO}_3"$ 101

$\text{Nd}_{0.1}\text{WO}_3$ 228
 $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Li}_{0.5}\text{WO}_6$ 188,191
 $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Na}_{0.5}\text{WO}_6$ 188,191
 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Li}_{0.5}\text{WO}_6$ 188,191
 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Na}_{0.5}\text{WO}_6$ 188,191
 $\text{Nd}_{2/3}\text{Ba}_2\text{WO}_6$ 181,184,189,190
 NdBiMoO_6 227
 NdBiWO_6 96
 $\text{NdCd}_2(\text{WO}_4)_{3.5}$ 178,179
 $\text{NdCs}(\text{MoO}_4)_2$ 9,149,152,153,155,
166,167,233
 $\text{NdCs}(\text{WO}_4)_2$ 36,147,152,153,155,
165,166
 $\text{NdCs}(\text{WO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 165
 $\text{NdCs}_3(\text{MoO}_4)_3$ 149,173
 $\text{NdK}(\text{MoO}_4)_2$ 36,141,151,153,155,
160,161
 $\text{NdK}(\text{WO}_4)_2$ 27,36,144,151,153,
155,159
 $\text{NdK}_5(\text{MoO}_4)_4$ 141,169-171,215,
234,238-240
 $\text{NdLi}(\text{MoO}_4)_2$ 137,151,153,155
 $\text{NdLi}(\text{WO}_4)_2$ 8,26,34,135,137,
151,153,155-157
 $\text{NdNa}(\text{MoO}_4)_2$ 8,140,151,153,155,
158
 $\text{NdNa}(\text{WO}_4)_2$ 8,34,140,151,153,
155,158
 $\text{NdNa}_5(\text{MoO}_4)_4$ 8,9,140,168,169
 $\text{NdNa}_5(\text{WO}_4)_4$ 34,140,168,169
 $\text{NdRb}(\text{MoO}_4)_2$ 144,152,153,155,
163,164,233
 $\text{NdRb}(\text{WO}_4)_2$ 27,36,147,152,153,
155,162
 $\text{NdRb}_5(\text{MoO}_4)_4$ 144,169-171
 NdVWO_6 96
 $\text{Nd}_{1.2}\text{Lu}_{0.8}\text{WO}_6$ 95
 $\text{Nd}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{WO}_6$ 175
 $\text{Nd}_{1.5}\text{Na}_{1.5}\text{WO}_6$ 175
 $\text{Nd}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_4$ 177,178,187,188
 $\text{Nd}_2\text{Ca}_3\text{W}_2\text{O}_{12}$ 184,190,194
 $\text{Nd}_2\text{Ca}_9\text{W}_4\text{O}_{24}$ 189,193
 $\text{Nd}_2\text{Cd}(\text{WO}_4)_4$ 178,179
 $\text{Nd}_2\text{Cd}_2(\text{WO}_4)_5$ 178,179

Nd_2MoO_6 34, 59, 80, 85, 92, 93, 97, 226, 243
 $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 121
 $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 7, 11, 12, 59, 61, 63, 65-67, 69, 76, 77, 207, 243
 $\text{Nd}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ 59, 116, 243
 $\text{Nd}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}$ 59, 113, 114
 $\text{Nd}_{2(1-x)}\text{Pb}_x\text{MoO}_4\text{O}_{2(1-x)}$ 180, 181
 Nd_2SrWO_7 181, 183, 187
 $\text{Nd}_2\text{Sr}_3\text{W}_2\text{O}_{12}$ 181, 183, 191, 194
 $\text{Nd}_2\text{Sr}_9\text{W}_4\text{O}_{24}$ 183, 189, 193
 Nd_2WO_6 14, 56, 81, 84, 85, 88, 89, 91, 93, 226, 232
 $\text{Nd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 26, 56, 119-121
 $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ 6, 14, 19, 20, 56, 135, 221, 222, 224, 230
 $\text{Nd}_3\text{K}(\text{WO}_4)_5$ 174
 $\text{Nd}_3\text{Li}(\text{WO}_4)_5$ 135, 137, 174
 $\text{Nd}_3\text{Na}(\text{WO}_4)_5$ 140, 174
 $\text{Nd}_4\text{Ca}(\text{WO}_4)_7$ 175, 176, 186
 $\text{Nd}_4\text{MgMo}_3\text{O}_{16}$ 179, 180
 Nd_4MoO_9 55, 99
 $\text{Nd}_4\text{PbMo}_3\text{O}_{16}$ 180
 $\text{Nd}_4\text{Sr}(\text{WO}_4)_7$ 175, 177, 186
 Nd_4WO_9 14, 56
 $\text{Nd}_4\text{W}_3\text{O}_{15}$ 34, 114, 123
 $\text{Nd}_5\text{K}(\text{MoO}_4)_8$ 141, 175
 $\text{Nd}_5\text{Na}(\text{MoO}_4)_8$ 140, 175
 $\text{Nd}_6\text{CaMo}_4\text{O}_{22}$ 179, 180, 192, 194
 $\text{Nd}_6\text{LiMo}_2\text{O}_{15.5}$ 175
 $\text{Nd}_6\text{MoO}_{12}$ 59, 98
 $\text{Nd}_6\text{Mo}_2\text{O}_{15}$ 59, 115, 124
 $\text{Nd}_6\text{SrMo}_4\text{O}_{22}$ 179, 180, 192, 194
 $\text{Nd}_6\text{WO}_{12}$ 14, 56, 100
 $\text{Nd}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ 57, 124
 $\text{Nd}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{21}$ 59, 99, 109, 110
 $\text{Nd}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$ 7, 56, 114, 115
 $"6\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{MoO}_3"$ 57, 243
 $"6\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{WO}_3"$ 57
 $"7\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{WO}_3"$ 56, 101
 $"9\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{MoO}_3"$ 59, 99

$\text{Pm}_2(\text{MoO}_4)_3$ 63, 65, 72
 $\text{Pm}_2(\text{WO}_4)_3$ 63, 65, 72

PrO_1WO_3 228
 $\text{PrCs}(\text{MoO}_4)_2$ 9, 149, 152, 153, 155, 167
 $\text{PrCs}(\text{WO}_4)_2$ 36, 147, 148, 152, 153, 155, 165, 166
 $\text{PrCs}(\text{WO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 165
 $\text{PrCs}(\text{W}_2\text{O}_7)_2$ 175
 $\text{PrCs}_3(\text{MoO}_4)_3$ 149, 173
 $\text{PrK}(\text{MoO}_4)_2$ 36, 141, 151, 153, 155, 160, 161
 $\text{PrK}(\text{WO}_4)_2$ 27, 36, 143, 151, 153, 155, 159
 $\text{PrK}_5(\text{MoO}_4)_4$ 141, 169-171
 $\text{PrLi}(\text{MoO}_4)_2$ 137, 151, 153, 155
 $\text{PrLi}(\text{WO}_4)_2$ 8, 26, 34, 135, 137, 151, 153, 155-157
 $\text{PrNa}(\text{MoO}_4)_2$ 8, 140, 151, 153, 155, 158
 $\text{PrNa}(\text{WO}_4)_2$ 8, 140, 151, 153, 155, 158
 $\text{PrNa}_5(\text{MoO}_4)_4$ 8, 9, 140, 168, 169
 $\text{PrNa}_5(\text{WO}_4)_4$ 140, 168, 169
 $\text{PrRb}(\text{MoO}_4)_2$ 27, 144, 152, 153, 155, 163, 164
 $\text{PrRb}(\text{WO}_4)_2$ 27, 146, 147, 152, 153, 155, 161, 162
 $\text{PrRb}_5(\text{MoO}_4)_4$ 144, 169-171
 PrVWO_6 96
 $\text{Pr}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{WO}_6$ 175
 $\text{Pr}_{1.5}\text{Na}_{1.5}\text{WO}_6$ 175
 $\text{Pr}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_4$ 177, 178
 $\text{Pr}_2\text{Ca}_3\text{W}_2\text{O}_{12}$ 184, 190, 194
 $\text{Pr}_2\text{Ca}_9\text{W}_4\text{O}_{24}$ 189, 193
 $\text{Pr}_2\text{Cd}_2(\text{WO}_4)_5$ 179
 Pr_2MoO_6 34, 59, 80, 85, 92, 93, 226
 $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 59, 119-121, 243
 $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$ 7, 59, 61, 63, 65, 67, 69, 76, 77, 137, 207, 243
 $\text{Pr}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ 59, 114, 116
 $\text{Pr}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}$ 59, 113, 114
 Pr_2SrWO_7 191, 194
 $\text{Pr}_2\text{Sr}_3\text{W}_2\text{O}_{12}$ 181, 191, 194
 $\text{Pr}_2\text{Sr}_9\text{W}_4\text{O}_{24}$ 183, 189, 193

Pr_2WO_6 14, 34, 56, 81, 85, 88, 93, 226, 243
 $\text{Pr}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 26, 56, 119-121, 243
 $\text{Pr}_2(\text{WO}_4)_3$ 6, 14, 135, 140, 222, 230, 243
 $\text{Pr}_3\text{Li}(\text{WO}_4)_5$ 135, 137, 174
 $\text{Pr}_3\text{Na}(\text{WO}_4)_5$ 140, 174
 $\text{Pr}_4\text{Ca}(\text{WO}_4)_7$ 175, 177
 $\text{Pr}_4\text{Sr}(\text{WO}_4)_7$ 175, 177
 $\text{Pr}_4\text{W}_3\text{O}_{15}$ 26, 34, 114, 123
 $\text{Pr}_5\text{K}(\text{MoO}_4)_8$ 141, 175
 $\text{Pr}_5\text{Li}(\text{MoO}_4)_8$ 175
 $\text{Pr}_5\text{Na}(\text{MoO}_4)_8$ 140
 $\text{Pr}_6\text{BaMo}_4\text{O}_{22}$ 192, 194
 $\text{Pr}_6\text{CaMo}_4\text{O}_{22}$ 192, 194
 $\text{Pr}_6\text{MoO}_{12}$ 59, 98
 $\text{Pr}_6\text{SrMo}_4\text{O}_{22}$ 192, 194
 $\text{Pr}_6\text{WO}_{12}$ 14, 56, 100
 $\text{Pr}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ 56, 115, 124
 $\text{Pr}_8\text{W}_5\text{O}_{22}$ 56, 57
 $\text{Pr}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ 56
 $\text{Pr}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$ 7, 56, 114, 115
 $\text{So}_{0.25}\text{Li}_{0.25}\text{PbW}_{0.5}\text{O}_3$ 208
 $\text{So}_{0.25}\text{Na}_{0.25}\text{PbW}_{0.5}\text{O}_3$ 208
 $\text{So}_{0.5}\text{BaLi}_{0.5}\text{WO}_6$ 188, 191
 $\text{So}_{0.5}\text{BaNa}_{0.5}\text{WO}_6$ 188, 191
 $\text{So}_{2/3}\text{PbW}_{1/3}\text{O}_3$ 207
 $\text{SoBa}_3\text{LaW}_2\text{O}_{12}$ 192
 $\text{SoBa}_4\text{ReWO}_{12}$ 192
 $\text{SoCs}(\text{MoO}_4)_2$ 167
 $\text{SoCs}(\text{WO}_4)_2$ 147, 149, 165
 $\text{SoCs}_3(\text{WO}_4)_3$ 148, 149
 $\text{SoK}(\text{MoO}_4)_2$ 161, 216, 217
 $\text{SoK}(\text{WO}_4)_2$ 27, 143, 144, 216, 217
 $\text{SoK}_3(\text{MoO}_4)_3$ 173
 $\text{SoK}_3(\text{WO}_4)_3$ 143, 144, 173
 $\text{SoLi}(\text{WO}_4)_2$ 34
 $\text{SoLi}_3(\text{MoO}_4)_3$ 172, 173
 $\text{SoNa}(\text{MoO}_4)_2$ 141, 217
 $\text{SoNa}(\text{WO}_4)_2$ 139, 141
 $\text{SoNa}_3(\text{MoO}_4)_3$ 141
 $\text{SoNa}_5(\text{MoO}_4)_4$ 141
 $\text{SoNa}_5(\text{WO}_4)_4$ 139, 141

$\text{SoNa}_9(\text{MoO}_4)_6$ 141, 173, 175
 $\text{SoNa}_9(\text{WO}_4)_6$ 139, 141, 173, 175
 $\text{SoRb}(\text{MoO}_4)_2$ 36, 163, 217, 218
 $\text{SoRb}(\text{WO}_4)_2$ 36, 146, 147, 163, 217
 $\text{SoRb}_3(\text{WO}_4)_3$ 146, 147, 173
 $\text{SoRb}_5(\text{MoO}_4)_4$ 172
 $\text{So}_2(\text{MoO}_4)_3$ 60, 62, 63, 73, 74, 76, 217, 242
 $\text{So}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 23
 $\text{So}_2(\text{WO}_4)_3$ 15, 58, 73, 139, 217, 230, 242
 $\text{So}_6\text{WO}_{12}$ 58, 101
 SmO_1WO_3 228
 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Li}_{0.5}\text{WO}_6$ 188, 191
 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Na}_{0.5}\text{WO}_6$ 188, 192
 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Li}_{0.5}\text{WO}_6$ 188, 191
 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Na}_{0.5}\text{WO}_6$ 188, 192
 $\text{Sm}_{2/3}\text{Ba}_3\text{WO}_9$ 181, 184, 189, 190
 SmCrWO_6 96
 $\text{SmCs}(\text{MoO}_4)_2$ 9, 149, 152, 153, 155, 166, 167
 $\text{SmCs}(\text{WO}_4)_2$ 36, 147, 152, 153, 155, 165, 166
 $\text{SmCs}(\text{W}_2\text{O}_7)_2$ 175
 SmFeWO_6 96
 $\text{SmK}(\text{MoO}_4)_2$ 141, 151, 153, 155, 160, 161
 $\text{SmK}(\text{WO}_4)_2$ 27, 151, 153, 155, 159
 $\text{SmK}_5(\text{MoO}_4)_4$ 36, 141, 169-171
 $\text{SmLi}(\text{MoO}_4)_2$ 137, 151, 153, 155
 $\text{SmLi}(\text{WO}_4)_2$ 8, 26, 34, 135, 151, 153, 155-157
 $\text{SmNa}(\text{MoO}_4)_2$ 8, 140, 151, 153, 155, 158
 $\text{SmNa}(\text{WO}_4)_2$ 8, 140, 151, 153, 155, 158
 $\text{SmNa}_5(\text{MoO}_4)_4$ 8, 9, 140, 168, 169
 $\text{SmNa}_5(\text{WO}_4)_4$ 140, 168, 169
 $\text{SmRb}(\text{MoO}_4)_2$ 144, 145, 152, 153, 155, 163, 164
 $\text{SmRb}(\text{WO}_4)_2$ 27, 147, 152, 153, 155, 162
 $\text{SmRb}_5(\text{MoO}_4)_4$ 144, 145, 169-171

SmVO_6 95,96
 $\text{Sm}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_4$ 177,178,187,188
 $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{MoO}_9$ 191
 $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{WO}_9$ 181,184
 $\text{Sm}_2\text{Ca}_3\text{W}_2\text{O}_{12}$ 181,191,194
 $\text{Sm}_2\text{Ca}_3\text{W}_4\text{O}_{24}$ 189,193
 $\text{Sm}_2\text{Cd}(\text{WO}_4)_4$ 178,179
 $\text{Sm}_2\text{Cd}_2(\text{WO}_4)_5$ 178,179
 Sm_2MoO_6 34,60,80,85,87,93,226
 $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ 7,12,60,61,63,66,
 67,69,76,137,207
 $\text{Sm}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ 60,114,116
 $\text{Sm}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}$ 60,113,114
 $\text{Sm}_2\text{Pb}(\text{WO}_4)_4$ 177,178
 $\text{Sm}_2(1-x)\text{Pb}_x\text{MoO}_4\text{O}_{2(1-x)}$ 180,181
 $\text{Sm}_2\text{Sr}_3\text{W}_2\text{O}_{12}$ 181,191,194
 $\text{Sm}_2\text{Sr}_9\text{W}_4\text{O}_{24}$ 183,189,193
 Sm_2WO_6 14,57,81,83,85,88,89,
 93,226
 $\text{Sm}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 15,57,119-121
 $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ 14,19,20,57,76,135,
 222,224,230
 $\text{Sm}_3\text{Os}(\text{MoO}_4)_5$ 149
 $\text{Sm}_3\text{K}(\text{WO}_4)_5$ 174
 $\text{Sm}_3\text{Li}(\text{WO}_4)_5$ 135,137,174
 $\text{Sm}_3\text{Na}(\text{WO}_4)_5$ 140,174
 $\text{Sm}_4\text{PbMo}_3\text{O}_{16}$ 180,181
 $\text{Sm}_4\text{Sr}(\text{WO}_4)_7$ 175-177,186
 $\text{Sm}_5\text{K}(\text{MoO}_4)_8$ 141,175
 $\text{Sm}_5\text{Li}(\text{MoO}_4)_8$ 138,175
 $\text{Sm}_5\text{Li}(\text{WO}_4)_8$ 137,173
 $\text{Sm}_5\text{Na}(\text{MoO}_4)_8$ 140,175
 $\text{Sm}_6\text{CaMo}_4\text{O}_{22}$ 192,194
 $\text{Sm}_6\text{MoO}_{12}$ 60,98
 $\text{Sm}_6\text{SrMo}_4\text{O}_{22}$ 192,194
 $\text{Sm}_6\text{WO}_{12}$ 6,14,57,100,105
 $\text{Sm}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ 101,106,110
 $\text{Sm}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$ 57,114
 $"7\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{WO}_3"$ 15,57,101,105
 $"9\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{MoO}_3"$ 60,99
 TbO_1WO_3 228
 $\text{Tb}_{2/3}\text{Ba}_2\text{WO}_6$ 181,184,189,190
 TbCrWO_6 96

$\text{TbOs}(\text{MoO}_4)_2$ 9,149,152,153,155,
 166,167
 $\text{TbOs}(\text{WO}_4)_2$ 36,147,152,153,155,
 165,166
 $\text{TbOs}(\text{W}_2\text{O}_7)_2$ 175
 $\text{TbEu}(\text{MoO}_4)_3$ 207
 TbFeWO_6 96
 $\text{TbK}(\text{MoO}_4)_2$ 142,151,153,155,160,
 161
 $\text{TbK}(\text{WO}_4)_2$ 27,143,151,153,155,
 159
 $\text{TbK}_5(\text{MoO}_4)_4$ 141,169-171
 $\text{TbLi}(\text{MoO}_4)_2$ 137,151,153,155
 $\text{TbLi}(\text{WO}_4)_2$ 8,26,34,136,137,
 151,153,155-157
 $\text{TbNa}(\text{MoO}_4)_2$ 8,140,151,153,155,
 158
 $\text{TbNa}(\text{WO}_4)_2$ 8,140,151,153,155,
 158
 $\text{TbNa}_5(\text{MoO}_4)_4$ 8,9,140,168,169
 $\text{TbNa}_5(\text{WO}_4)_4$ 140,168,169
 $\text{TbRb}(\text{MoO}_4)_2$ 144,152,153,155,
 163,164
 $\text{TbRb}(\text{WO}_4)_2$ 27,147,152,153,155,
 162
 $\text{TbRb}_5(\text{MoO}_4)_4$ 144,169-171
 TbVWO_6 96
 $\text{Tb}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_4$ 177,178,187,188
 $\text{Tb}_2\text{Ba}_3\text{MoO}_9$ 191
 $\text{Tb}_2\text{Ba}_3\text{WO}_9$ 181,184
 $\text{Tb}_2\text{Ca}_3\text{W}_2\text{O}_{12}$ 184,190,194
 $\text{Tb}_2\text{Ca}_3\text{W}_4\text{O}_{24}$ 189,193
 $\text{Tb}_2\text{Cd}(\text{WO}_4)_4$ 177
 $\text{Tb}_2\text{Cd}_2(\text{WO}_4)_5$ 177
 Tb_2MoO_6 34,60,80,85,93,226
 $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ 60,61,63,66-69,74,
 76,137,207,213,222
 $\text{Tb}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ 60,114,116
 $\text{Tb}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}$ 60,113
 $\text{Tb}_2\text{Pb}(\text{WO}_4)_4$ 177,178
 $\text{Tb}_2\text{Sr}_9\text{W}_4\text{O}_{24}$ 183,189,193
 Tb_2WO_6 14,57,82,85,87-89,93,
 226
 $\text{Tb}_2(\text{WO}_4)_3$ 5,14,57,136,224,230

$\text{Tb}_3\text{Li}(\text{WO}_4)_5$ 136,137,174
 $\text{Tb}_4\text{Ca}(\text{WO}_4)_7$ 175-177,186
 $\text{Tb}_4\text{Na}_2(\text{WO}_4)_7$ 140,174
 $\text{Tb}_5\text{Li}(\text{WO}_4)_8$ 135,175
 $\text{Tb}_5\text{Na}(\text{MoO}_4)_8$ 140,175
 $\text{Tb}_6\text{MoO}_{12}$ 60,98
 $\text{Tb}_6\text{WO}_{12}$ 6,14,57,100
 $\text{Tb}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ 101,106,110
 $\text{Tb}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$ 57
 $"7\text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{WO}_3"$ 57
 $"9\text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{MoO}_3"$ 60,99
 TmO_1WO_3 228
 $\text{Tm}_{2/3}\text{Ba}_2\text{WO}_6$ 181,184,189,190
 $\text{TmOs}(\text{MoO}_4)_2$ 9,149,152,153,155,
 166,167
 $\text{TmOs}(\text{WO}_4)_2$ 36,147,152,153,155,
 165,166
 $\text{TmOs}(\text{W}_2\text{O}_7)_2$ 175
 TmFeWO_6 96
 $\text{TmK}(\text{MoO}_4)_2$ 142,151,153,155,161
 $\text{TmK}(\text{WO}_4)_2$ 144,151,153,159,160
 $\text{TmK}_5(\text{MoO}_4)_4$ 142,169-172
 $\text{TmLi}(\text{MoO}_4)_2$ 138,151,153,155,
 158
 $\text{TmLi}(\text{WO}_4)_2$ 8,26,34,137,151,
 153,155-157
 $\text{TmNa}(\text{MoO}_4)_2$ 8,141,149,151,153,
 155,158
 $\text{TmNa}(\text{WO}_4)_2$ 8,141,151,153,155,
 158
 $\text{TmNa}_5(\text{MoO}_4)_4$ 8,9,141,142,168,
 169
 $\text{TmNa}_5(\text{WO}_4)_4$ 141,168,169
 $\text{TmRb}(\text{MoO}_4)_2$ 144,152,153,155,
 163,164
 $\text{TmRb}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 164
 $\text{TmRb}(\text{WO}_4)_2$ 27,147,152,153,155,
 162
 $\text{TmRb}_5(\text{MoO}_4)_4$ 144,169,171,172
 TmVWO_6 96
 $\text{Tm}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_4$ 177,178
 $\text{Tm}_2\text{Ba}_3\text{MoO}_9$ 191
 $\text{Tm}_2\text{Ba}_3\text{WO}_9$ 181,184

Tm_2MoO_6 34,60,80,85,93,226
 $\text{Tm}_2(\text{MoO}_4)_3$ 60,62,63,68,74,76,
 220
 $\text{Tm}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ 114,116
 $\text{Tm}_2\text{Pb}(\text{WO}_4)_4$ 177,178
 $\text{Tm}_2\text{Sr}_9\text{W}_4\text{O}_{24}$ 183,189,193
 Tm_2WO_6 14,34,58,82,85,88,89,
 93,226
 $\text{Tm}_2(\text{WO}_4)_3$ 14,58,137,224,230
 $\text{Tm}_3\text{Li}_7(\text{MoO}_4)_8$ 138,175
 $\text{Tm}_5\text{Li}(\text{WO}_4)_8$ 137,175
 $\text{Tm}_6\text{MoO}_{12}$ 60
 $\text{Tm}_6\text{WO}_{12}$ 6,14,58,100,105
 $"7\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{WO}_3"$ 58,101
 $"9\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{MoO}_3"$ 60,99
 $\text{Y}_{0.25}\text{Li}_{0.25}\text{PbW}_{0.5}\text{O}_3$ 208
 $\text{Y}_{0.25}\text{Na}_{0.25}\text{PbW}_{0.5}\text{O}_3$ 208
 $\text{Y}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Li}_{0.5}\text{WO}_6$ 188,191
 $\text{Y}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Na}_{0.5}\text{WO}_6$ 188,191
 $\text{Y}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Li}_{0.5}\text{WO}_6$ 188,191
 $\text{Y}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Na}_{0.5}\text{WO}_6$ 188,191
 $\text{Y}_{0.6}\text{Bi}_{1.4}\text{MoO}_6$ 227
 YCrWO_6 96
 $\text{YCs}(\text{MoO}_4)_2$ 9,143,152,153,155,
 166
 $\text{YCs}(\text{WO}_4)_2$ 147,152,153,155,165,
 166
 $\text{YCs}(\text{W}_2\text{O}_7)_2$ 175
 YFeWO_6 96
 $\text{YK}(\text{MoO}_4)_2$ 36,142,151,153,155,
 161,233-237
 $\text{YK}(\text{WO}_4)_2$ 27,36,144,151,153,
 155,159,160,233,235-237
 $\text{YK}_5(\text{MoO}_4)_4$ 142,169-171
 $\text{YLi}(\text{MoO}_4)_2$ 138,151,153,155,158
 $\text{YLi}(\text{WO}_4)_2$ 137,151,153,155-157
 $\text{YNa}(\text{MoO}_4)_2$ 140,151,153,155,158
 $\text{YNa}(\text{WO}_4)_2$ 140,151,153,155,158
 $\text{YNa}_5(\text{MoO}_4)_4$ 140,168,169
 $\text{YNa}_5(\text{WO}_4)_4$ 140,168,169
 $\text{YRb}(\text{MoO}_4)_2$ 144,145,147,152,
 153,155,163,164
 $\text{YRb}(\text{WO}_4)_2$ 147,152,153,155,162

Yb₅(MoO₄)₄ 144,145,147,169,
171,172
YVWO₆ 96
Y₂Ba(MoO₄)₄ 177,178
Y₂Ba₃MoO₉ 110
Y₂Ca₃W₂O₁₂ 181,191
Y₂Od₂(WO₄)₅ 178,179
Y₂MoO₆ 34,60,80,85,87,110,226
Y₂(MoO₄)₃ 7,60,62,68,74,76
Y₂Mo₄O₁₅ 60,114,116
Y₂Sr₉W₄O₂₄ 183,189
Y₂WO₆ 6,14,16,32,34,57,82,85,
88,89,93,181,226,231,232
Y₂(WO₄)₃ 15,16,19,20,57,74,76
Y₃Li₇(MoO₄)₈ 34,138,175
Y₄OdMo₃O₁₆ 195
Y₄MoO₉ 110
Y₅Li(WO₄)₈ 137,175
Y₆MoO₁₂ 60,99
Y₆WO₁₂ 14,16,21,57,100,103,
105,241
Y₁₀W₂O₂₁ 15,57,101,105,106
"7Y₂O₃·8WO₃" 15,16,57,101,105
"9Y₂O₃·4MoO₃" 60,99
Yb_{0,25}Li_{0,25}PbW_{0,5}O₃ 207
Yb_{0,25}Na_{0,25}PbW_{0,5}O₃ 208
Yb_{0,6}Bi_{1,4}MoO₆ 227
Yb_{2/3}Ba₂WO₆ 181,184,189,190
YbBa₄WO₁₂ 188,192
YbOв(MoO₄)₂ 149,152,153,155,
166,167
YbOв(WO₄)₂ 36,147,152,153,155,
165,166
YbOв(W₂O₇)₂ 175
YbK(MoO₄)₂ 142,151,153,155,161
YbK(WO₄)₂ 144,151,153,155,159,
160

YbK₅(MoO₄)₄ 36,142,169-172
YbLi(MoO₄)₂ 138,151,153,155,
158
YbLi(WO₄)₂ 8,26,34,136,137,
151,153,155-157
YbNa(MoO₄)₂ 8,141,151,153,155,
158
YbNa(WO₄)₂ 8,141,151,153,155,
158
YbNa₅(MoO₄)₄ 8,9,141,168,169
YbNa₅(WO₄)₄ 141,168,169
YbRb(MoO₄)₂ 144,152,153,155,
163,164
YbRb(MoO₄)₂·H₂O 164
YbRb(WO₄)₂ 27,147,152,153,155,
162
YbRb₅(MoO₄)₄ 144,169,171,172
YbVWO₆ 96
Yb₂Ba(MoO₄)₄ 177,178
Yb₂Ba₃W₂O₁₂ 188
Yb₂MoO₆ 34,60,80,85,87,93,226
Yb₂(MoO₄)₃ 12,60,62,63,68,74,
76,220
Yb₂Mo₄O₁₅ 60,114,116
Yb₂Pb(WO₄)₄ 177,178
Yb₂WO₆ 14,34,58,82,85,88,89,
93,226
Yb₂(WO₄)₃ 14,19,20,58,136,224,
230
Yb₃Li₇(MoO₄)₈ 138,149,175
Yb₅Li(WO₄)₈ 136,137,175
Yb₆MoO₁₂ 60,99
Yb₆WO₁₂ 6,14,58,100,105
"7Yb₂O₃·4WO₃" 58,61,101
"9Yb₂O₃·4MoO₃" 60

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие	3
Г л а в а 1. Синтез молибдатов и вольфраматов	5
1.1. Твердофазный синтез	5
1.2. Осаждение из водных растворов	22
1.3. Гидротермальный метод	26
1.4. Раствор-расплавный метод	32
1.5. Кристаллизация из собственного расплава	38
Литература	39
Г л а в а 2. Простые молибдаты и вольфраматы RЗЗ	51
2.1. Фазовые диаграммы систем Ln ₂ O ₃ -ЗО ₃ (З=Mo,W)	51
2.2. Строение и физико-химические свойства соединений состава Ln ₂ (ЗО ₄) ₃	61
2.3. Строение и физико-химические свойства соединений состава Ln ₂ ЗО ₆	79
2.4. Флюоритоподобные соединения в системах Ln ₂ O ₃ -ЗО ₃	97
2.5. Соединения других составов в системах Ln ₂ O ₃ -ЗО ₃ (З=Mo,W)	113
Литература	125
Г л а в а 3. Двойные вольфраматы и молибдаты	135
3.1. Фазовые диаграммы систем M ₂ ЗО ₄ -Ln ₂ (ЗО ₄) ₃	135
3.2. Полиморфизм соединений MLn(ЗО ₄) ₂	151
3.3. Соединения состава M ₅ Ln(ЗО ₄) ₄	168
3.4. Соединения других составов	173
3.5. Фазовые диаграммы систем AЗО ₄ -Ln ₂ (ЗО ₄) ₃	176
3.6. Фазовые диаграммы систем AМоО ₄ -Ln ₂ МоО ₆	180
3.7. Фазовые диаграммы систем AО-Ln ₂ O ₃ -ЗО ₃	180
3.8. Строение соединений	186
Литература	195
Г л а в а 4. Некоторые физические свойства и возможные области применения редкоземельных молибдатов и вольфраматов	206
4.1. Сегнетоэлектрики и сегнетоэластики	206
4.2. Магнитные и электрические свойства	218
4.3. Спектроскопические и лазерные свойства	227
4.4. Некоторые физико-химические свойства	240
Литература	243
Формульный указатель	256

Евдокимов Анатолий Аркадьевич
Ефремов Валерий Александрович
Трунов Вадим Константинович и др.

СОЕДИНЕНИЯ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
МОЛИБДАТЫ, ВОЛЬФРАМАТЫ
(Химия редких элементов)

Утверждено к печати
Ордена Ленина Институтом общей
и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова
Академии наук СССР

Зав. редакцией литературы
по химии и металлургии

В.М. Орлов

Редактор *Е.К. Чуракова*

Художественный редактор

И.Ю. Нестерова

Технический редактор

Л.И. Куприянова

ИБ № 46870

Подписано к печати 8.07.91

Формат 60 x 90 1/16

Бумага типографская № 2

Печать офсетная

Усл. печ. л. 17

Усл. кр. отт. 17

Уч.-изд. л. 17,3

Тираж 650 экз. Тип. зак. 3029

Цена 7 р. 20 к.

Ордена Трудового Красного Знамени
издательство "Наука"
117864 ГСП-7, Москва В-485
Профсоюзная ул., 90.

Ордена Трудового Красного Знамени
1-я типография издательства "Наука"
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12

Оригинал-макет подготовлен
на персональном компьютере
в МИРЭА



В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ

"НАУКА"

ГОТОВЯТСЯ К ПЕЧАТИ:

Проблемы кристаллохимии. 1992 / Ин-т общ. и неорган. химии им. Н.С. Курнакова. – М.: Наука. I полугодие 1992 (II) – 12 л. – ISBN 5-02-001615-2: 2 р. 40 к.

Сборник содержит обобщающие работы в фундаментальной и прикладной кристаллохимии. Приводится обзор новейших достижений по кристаллохимии высокотемпературных сверхпроводников, рассматриваются экспериментальные и расчетные методы изучения одномерно-неупорядоченных структур, последние данные по кристаллохимии силинидов и галогеносодержащих комплексов молибдена и циркония. На основе Кембриджского банка структурных данных дается обзор кристаллического и молекулярного строения сесквитерпеновых γ -лактонов. Приведен краткий исторический обзор развития рентгеноструктурного анализа.

Для специалистов в области кристаллохимии.

Химия оксидных высокотемпературных сверхпроводников / И.С. Шаплыгин, В.Б. Лазарев, Г.Е. Никифорова, И.А. Коновалова; Ин-т общ. и неорган. химии им. Н.С. Курнакова. – М.: Наука. I полугодие 1992 (II) – 8 л. – ISBN 5-02-001583-0: 1 р. 60 к.

В книге изложены ретроспективные моменты развития оксидных сверхпроводников в системах $(La, M)_2CuO_4$, $Ln-Ba-Cu-O$ и новейшие сведения по синтезу и свойствам оксидных сверхпроводников в системах $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ и $Tl-Ba-Ca-Cu-O$, включая влияние легирования (в основном за счет включения свинца, сурьмы и индия). Рассмотрены кристаллохимические особенности соединений с высокой температурой перехода в сверхпроводящее состояние.

Для научных сотрудников, работающих в области химии твердого тела и материаловедения.